# Über die Einwirkung

von

# Säuren und Alkalien

auf

# Chlorophyll.

---

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

hohen philosophischen Fakultät (Sektion II) der
Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 12. Juni 1907

von

**Ferdinand Hocheder**
aus München.

---

Leipzig
Druck von Julius Klinkhardt.

# Über die Einwirkung

von

# Säuren und Alkalien

auf

# Chlorophyll.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

hohen philosophischen Fakultät (Sektion II) der
Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 12. Juni 1907

von

**Ferdinand Hocheder**
aus München.

---

Leipzig.
Druck von Julius Klinkhardt.

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München begonnen und im chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich vollendet, und zwar wurde sie im Privatlaboratorium des Herrn Prof. Dr. R. Willstätter ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Prof. Dr. **R. Willstätter,**

unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie

Herrn Geheimrath Prof. Dr. **A. v. Baeyer,**

für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

# Inhaltsverzeichniss.


Einleitung . . . . . 9

**Theoretischer Theil:**

1. Ueberblick . . . . . 18
2. Phaeophytin . . . . . 19
3. Zur Geschichte der Spaltung des Chlorophylls durch Säure . 22
4. Verseifung des Phaeophytins . . . . . 24
5. Zur Frage der Einheitlichkeit des Chlorophylls . . . . . 26
6. Phytol . . . . . 28

**Experimenteller Theil:**

I. Abschnitt: *Phaeophytin.*

1. Darstellung aus Gras . . . . . 30
2. Phaeophytin aus Gras . . . . . 32
3. Gewinnung aus Brennesseln . . . . . 37
4. Phaeophytin aus Brennesseln . . . . . 38
5. Phaeophytin aus anderen Pflanzen . . . . . 40

II. Abschnitt: *Stickstoffhaltige Spaltungsproducte des Phaeophytins.*

1. Spaltung des Phaeophytins aus Brennesseln . . . . 42
2. Phytochlorin e aus Gras . . . . . 44
3. Phytorhodin g aus Gras . . . . . 47
4. Phytochlorin f aus Grünalgen . . . . . 49
5. Phytorhodin h aus Grünalgen . . . . . 51

III. Abschnitt: *Der Alkohol des Phaeophytins.*

1. Verseifung von Phaeophytin aus Brennesseln . . . 52
2. Verseifung von Phaeophytin aus anderen Pflanzen . 54
3. Phytol . . . . . 55
4. Geschwindigkeit der Esterbildung . . . . . 61
5. Natriumsalz des Phytols . . . . . 63
6. Urethane des Phytols . . . . . 64
7. Oxydation von Phytol durch Chromsäure . . . . . 65
8. Phyten . . . . . 66
9. Nebenproducte der Destillation des Phytols . . . . 68

# Einleitung.

Bei den Untersuchungen über das Chlorophyll ist man schon von Anfang an auf eine doppelte Schwierigkeit gestossen; erstens schlugen alle Versuche, den grünen Farbstoff aus den Pflanzen in reinem Zustande zu isoliren, in Folge seines indifferenten Verhaltens, seiner Leichtlöslichkeit, sowie seiner Krystallisationsunfähigkeit fehl. Zweitens war für die Bearbeitung des Gebietes erschwerend die ausserordentliche Empfindlichkeit des Chlorophylls gegen chemische Reagenzien: schon die ganz gelinde Einwirkung von solchen — zunächst kommen dabei nur Säuren und Alkalien in Betracht — führte zu sehr complicirten Verhältnissen, deren Aufklärung dadurch sehr schwierig wurde, dass die entstehenden Körper, ähnlich wie das Chlorophyll selbst, schwer zu isoliren waren und ebenso leicht wieder weiter verändert wurden. Es waren schon lange Zeit zwei Producte der gelinden Einwirkung von Alkalien, bezw. von Säuren bekannt, die im Laufe der Zeit zum Gegenstand verschiedener Streitfragen und Hypothesen geworden sind: das Alkachlorophyll und das Chlorophyllan.

Ueber das Alkachlorophyll waren die Ansichten längere Zeit getheilt, da man sich darüber nicht einigen konnte, ob das Chlorophyll durch Alkalien verändert werde oder nicht oder, was dasselbe bedeutet, ob Chlorophyll und Alkachlorophyll identisch seien. Aus dieser Unsicherheit erklären sich auch die vielen Versuche, Reinchlorophyll mittelst der Einwirkung von Alkali darzustellen. Erst nachdem es E. Schunck[1]) gelungen

[1]) Proc. Roy. Soc. **39**, 348 (1885); **44**, 448 (1888); **55**, 351 (1894).

war, aus Chlorophyll und Alkachlorophyll durch energische Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zwei verschiedene Verbindungen, das Phyllocyanin und das Phyllotaonin, zu erhalten, zog man daraus den Schluss, dass das Alkali das Chlorophyll modificirt haben müsse. Aber über die näheren Beziehungen zwischen Chlorophyll und Alkachlorophyll war damit noch keinerlei Aufschluss gegeben.

Das Chlorophyllan F. Hoppe-Seyler's[2]) ist das erste Einwirkungsproduct von Säuren, indem es aus dem Chlorophyll, wie Tschirch annimmt, bei der von selbst stattfindenden Zersetzung der Blätterextracte durch die darin enthaltenen Pflanzensäuren entsteht. Bei der analytischen Untersuchung des Chlorophyllans fand Hoppe-Seyler einen sehr hohen Aschegehalt, und zwar enthielt die Asche Phosphor (1,38 pC. P) neben ziemlich wenig Magnesium (0,34 pC. Mg). Aus diesem Resultate zog er die Folgerung, dass das Chlorophyllan ein Lecithin sei, in welchem die Fettsäuren ganz oder theilweise durch Chlorophyllansäuren ersetzt seien. Diese Annahme hielt er dadurch für bewiesen, dass er aus seinem Präparat von Chlorophyllan durch Verseifung Cholin und Glycerinphosphorsäure abspalten konnte. Die Chlorolecithinhypothese schien vollständig bestätigt, als Stoklasa[3]) ein stark phosphorhaltiges Reinchlorophyll herstellte. Vom Magnesium nimmt Hoppe-Seyler an, dass es bei der Isolirung des Chlorophyllans in Verbindung mit dem Lecithin oder mit fetten Säuren aufgenommen worden sein könnte.

In die vielen undeutlichen und zum Theil irrthümlichen Auffassungen über das Chlorophyllmolekül selbst, sowie über seine Veränderungen bei der ersten und gelinden Einwirkung chemischer Art wurde vor Kurzem Klarheit gebracht durch die Re-

---

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1555 (1879); Zeitschr. f. physiol. Chem. **3**, 339 (1879); **4**, 193 (1880); **5**, 75 (1881).

[3]) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Wien 104 (1895); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2761 (1896); Bull. Soc. Chim. [3] **17**, 520 (1897).

sultate der Abhandlung[4]) R. Willstätter's: „Zur Kenntniss der Zusammensetzung des Chlorophylls". Die Ziele und Ergebnisse dieser Arbeit waren folgende. Zunächst zeigte die analytische Untersuchung von gereinigtem Rohchlorophyll[5]), dass dasselbe stets Magnesium, aber meistens keinen Phosphor oder doch nur sehr geringe Spuren desselben enthält; nur ausnahmsweise wurde bei Petersilien eine etwas grössere Menge von Phosphor gefunden, die aber wohl auf eine Beimischung von ähnlichem Verhalten gegen Lösungsmittel zurückzuführen ist. Die Reinigung des Chlorophylls geschah nach zwei verschiedenen Methoden; die eine bestand in einem Entmischungsverfahren, ähnlich dem von G. Kraus[6]) gefundenen, und zwar wurden hierbei die methylalkoholischen Extracte aus den Blättern mit Gasolin gemischt und dann mit Wasser bis zur Abscheidung einer stark grüngelb gefärbten verdünnt-holzgeistigen Schicht versetzt: durch wiederholtes Durchschütteln mit wässrigem Methylalkohol konnte der Gasolinlösung noch viel von gelb gefärbten Verunreinigungen entzogen werden, während sie selbst dabei eine immer schöner werdende blaugrüne Färbung annahm. Die zweite Methode war eine Reinigung der kolloïdalen Lösung von Chlorophyll, wie sie beim Verdünnen von Alkohol- oder Acetonextract aus Blättern mit viel Wasser entsteht. Beim Ausäthern wurde einer solchen kolloïdalen Lösung ein Theil der Verunreinigungen, namentlich der beigemischten gelben Antheile, entzogen; und das Chlorophyll konnte hierauf nach dem Aussalzen mit Chlorcalcium leicht wieder in Aether übergeführt werden. Die erstere der beiden Reinigungsmethoden hat sich viel besser bewährt: mit ihrer Hülfe gelang es, aus getrockneten Brennesselblättern ein Präparat zu gewinnen,

---

[4]) Liebig's Annalen **350**, 48 (1906).

[5]) An den analytischen Arbeiten war ich, soweit sie dieses Product zum Gegenstand hatten, als Assistent des Herrn Prof. Dr. R. Willstätter betheiligt.

[6]) Zur Kenntniss d. Chlorophyllfarbst. u. ihrer Verwandten (Stuttgart 1872) Seite 88.

dessen Asche nur Magnesia enthielt und insbesondere frei von Calcium war.

Für den Nachweis, dass das Chlorophyll keinen Phosphor enthält, und mithin für die Widerlegung der Chlorolecithinhypothese war das zwar hochprocentige, aber von Beimischungen durchaus noch nicht freie Rohchlorophyll ein genügend zuverlässiges Ausgangsmaterial. Aber die Zugehörigkeit des Magnesiums zum Molekül des Pflanzenfarbstoffs war durch die bei diesem Material gefundenen analytischen Resultate, wenn auch wahrscheinlich gemacht, doch noch nicht sicher bewiesen. Letzteres gelang erst durch ein eingehenderes Studium des Einwirkungsproductes von Alkali auf Chlorophyll.

Beim Versetzen von alkoholischen Chlorophyllextrakten mit Aetzalkalien wurden schon nach kurzem Stehen in der Kälte in Wasser mit unverändert chlorophyllgrüner Farbe lösliche Alkalisalze erhalten; durch sehr vorsichtiges Ansäuern konnte daraus die gefärbte Säure, das Chlorophyllin, freigemacht und in Aether übergeführt werden. Dass die Reaction mit Alkali nicht nur in einer einfachen Salzbildung besteht, sondern dass derselben auch eine Hydrolyse vorhergehen muss, zeigte ein Vergleichsversuch. Während nämlich die ätherische Lösung des Alkalieinwirkungsproductes beim Schütteln mit verdünntem wässrigem Alkali allen Farbstoff an dieses abgab, blieb eine Lösung von Chlorophyll in Aether unter diesen Bedingungen unverändert; es entstand kein gefärbtes Salz.

Das Chlorophyllin kann durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung mit wässrigem Bicarbonat gereinigt werden; dabei wird es von dem doppeltkohlensauren Alkali aufgenommen, während alle indifferenten und schwächer saueren Stoffe, wie Fette und Fettsäuren, im Aether zurückbleiben; aus seinem Salze kann es wieder durch vorsichtiges Ansäuern in Freiheit gesetzt werden. Es wurde aber eine noch zweckmässigere Reinigungs- und Isolirungsmethode gefunden; dieselbe bestand in der Anwendung von Dinatriumphosphat als Alkali und von Mononatriumphosphat als Säure.

Durch zahlreiche Analysen von Chlorophyllin wurde festgestellt, dass dasselbe eine komplexe Magnesiumverbindung ist[7]). Dabei konnte die Anwendung der Phosphatmethode zur Reinigung der Analysenpräparate als Beweis dafür angesehen werden, dass das Magnesium nicht als Beimischung oder in ganz lockerer Bindung vorhanden war; in diesem Falle hätte es bei dieser Behandlung beseitigt werden müssen. Das Chlorophyllin unterscheidet sich nicht nur durch seinen Magnesiumgehalt von dem Alkachlorophyll der älteren Literatur und namentlich von dem Körper von E. Schunck und L. Marchlewski[8]), sondern ausser durch andere Eigenschaften auch durch seinen viel niedrigeren Stickstoffgehalt.

Der magnesiumhaltige Complex zeigt eine sehr grosse Beständigkeit Alkalien gegenüber, indem das Metall selbst bei langer und energischer Einwirkung derselben nicht eliminirt wird. So wurde zum Beispiel durch tagelanges Kochen von Chlorophyllin mit alkoholischem Kali eine prächtig blaue, stark rothfluorescirende complexe Magnesiumverbindung[9]) erhalten.

Ganz im Gegensatze dazu ist das Chlorophyllin gegen Säuren ungemein empfindlich: schon durch den Einfluss von ganz verdünnten und schwachen Säuren wird es sofort unter Abspaltung des Magnesiums zersetzt. Mit diesem Austritt des Metalls aus dem Molekül ist stets ein auffälliger Umschlag der Farbe von grün in missfarbenes Oliv bis Braun verbunden.

Die Resultate der Forschungen R. Willstätter's geben über die Frage des Auftretens von Asche bei einem Chlorophyllpräparate und über ihre Zusammensetzung sicheren Aufschluss. Wie der Inhalt der Arbeit zeigt, ist Magnesium stets ein integrirender Bestandtheil des Chlorophylls, so lange dasselbe noch nicht der Einwirkung von Säuren ausgesetzt war;

---

[7]) Vergl. die Tabelle II der schon citirten Abhandlung von R. Willstätter.

[8]) Liebig's Annalen **284**, 86 (1894); Proc. Roy. Soc. **57**, 315 (1895).

[9]) Liebig's Annalen **350**, 80 (1906).

andere aschelieferndе Elemente und namentlich auch Phosphor sind im Pflanzenfarbstoff nicht enthalten. Dasselbe gilt von den aus dem indifferenten Chlorophyll durch alkalische Hydrolyse entstehenden Chlorophyllinsäuren. Andererseits müssen alle durch Säuren erzeugten Umwandlungsproducte des Chlorophylls, sofern sie in genügender Reinheit vorliegen, aschenfrei gefunden werden.

Neben den allerersten Veränderungen des Chlorophylls haben schon frühzeitig die Substanzen das Interesse erregt, die durch eine energische Behandlung mit Säure, bezw. eine Combination von Alkali- und Säureeinwirkung entstehen. Die Eigenschaften dieser Stoffe schienen zur Hoffnung auf eine leichte Bearbeitung dieses Gebietes zu berechtigen: es waren aschefreie, zugleich basische und saure Farbstoffe von mehr oder weniger grosser Krystallisationsfähigkeit, die sowohl umkrystallisirt, als auch umgefällt werden konnten. Die am besten studirten Substanzen dieser Art waren das Phyllocyanin und das Phyllotaonin von E. Schunck[10]).

Bei der Durchführung und Aufarbeitung von Versuchen, denen ein ähnliches Verfahren, wie das zur Darstellung des Phyllotaonins und seiner Ester führende zu Grunde lag, fanden R. Willstätter und W. Mieg, dass die entstehenden Stoffe stets Gemische hochmolekularer Substanzen waren, die einander in Bezug auf Zusammensetzung, Reactionen, Farbe und Löslichkeitsverhältnisse oft ausserordentlich nahe standen. Die üblichen Reinigungsmethoden des Umfällens und Umkrystallisirens waren nach ihren Beobachtungen für diesen Fall nicht mehr ausreichend oder konnten doch höchstens zur Abtrennung eines ganz willkürlichen Theiles des Gemisches führen. Sie suchten daher nach einer Eigenschaft dieser merkwürdigen Körper, die nicht nur die genaue Charakterisirung der einzelnen Glieder, sondern auch eine planmässige exacte Trennung derselben ermöglichte. Sie fanden eine solche in der eigenartigen

[10]) Vergleiche Seite 9, Anmerkung 1.

Abstufung des basischen Verhaltens dieser Verbindungen und begründeten darauf ihre „Methode der Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten“ [11]). Die mit Hülfe dieser Methode isolirten Körper konnten in zwei Gruppen geschieden werden, die Phytochlorine und die Phytorhodine. Die Phytochlorine, die Hauptproducte bei der Einwirkung von Alkali auf einen chlorophyllanartigen Extract, zeigten in indifferenten Lösungsmitteln olivgrüne bis grüne Farbe. Die Phytorhodine, erhalten durch Behandlung von Chlorophyllinen mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure, waren prächtig rothe Körper; die Farbe der salzsauren Lösungen waren bei den beiden Klassen blau bis grün. Beim Durchschütteln der verdünnten ätherischen Lösung einer dieser Verbindungen mit Salzsäuren von verschiedener Concentration zeigte es sich, dass die gefärbte Substanz bei einem ganz bestimmten Procentgehalte der Säure anfing, sehr reichlich in diese überzugehen; während bei Anwendung von etwas stärkeren Säuren die Substanz dem Aether vollständig entzogen wurde, extrahirten schwächere Säuren nur wenig aus dem Aether, viel schwächere überhaupt nichts. Für die vier von Willstätter und Mieg in ihrer Abhandlung beschriebenen Phytochlorine giebt folgende Tabelle diese Grenzen an:

| | Spuren gehen in Salzsäure von | Geht sehr reichlich in Salzsäure von | Geht fast vollständig in Salzsäure von |
|---|---|---|---|
| Phytochlorin a | 3,5 pC. | 6,5 pC. | 7,5 pC. |
| Phytochlorin b | 1,5 pC. | 3,5 pC. | 5 pC. |
| Phytochlorin c | 0,5 pC. | 1,5 pC. | 2 pC. |
| Phytochlorin d | 0,15 pC. | 0,5 pC. | 1 pC. |

Die durch den Procentgehalt der reichlich extrahirenden Salzsäure ausgedrückte Basicität ist ein charakteristisches Merkmal für die einzelnen Phytochlorine und Phytorhodine. Die Zerlegung von Gemischen dieser Verbindungen wird durch die

[11]) Liebig's Annalen **350**, 1 (1906).

Verschiedenheit des Verhaltens gegen verdünnte Salzsäuren leicht ermöglicht. Um z. B. aus einer ätherischen Lösung, welche die Phytochlorine a und b neben schwächer basischen Producten enthält, die beiden Körper in annähernd reinem Zustande herauszuholen, genügt es, den Aether wiederholt mit vierprocentiger Salzsäure und dann mit siebenprocentiger Salzsäure auszuschütteln und die salzsauren Lösungen der Farbstoffe zur Entfernung weniger starker Basen mit Aether zu waschen. Durch Neutralisiren der Säuren und Ausäthern können die Phytochlorine isolirt werden. Will man aber aus einem Gemisch die Basen gleich in ganz reinem Zustande gewinnen, so ist es nothwendig, einen weniger einfachen und auch verlustreicheren Weg einzuschlagen. Als Vorbild für die gründliche Fractionirung möge wieder die Darstellung der Phytochlorine a und b dienen, unter Zugrundelegung des Verfahrens, mit Hülfe dessen Willstätter und Mieg zu ihren reinen Körpern gelangt sind.

Das durch kurzes Kochen eines chlorophyllanartigen Extractes aus Brennesselblättern mit verdünntem alkoholischem Kali erhaltene Reactionsproduct enthielt ausser den Phytochlorinen a und b und dem in 11-procentiger Salzsäure löslichen Phytorhodin f auch noch ganz schwach basische und indifferente Körper. Um diese abzutrennen, wurde die ätherische Lösung wiederholt mit 17-procentiger Salzsäure ausgeschüttelt. Um die in die Salzsäure eventuell noch mitübergegangenen ganz schwachen Basen völlig zu beseitigen, wurde die Salzsäure auf 13 pC. Chlorwasserstoff verdünnt und mit Aether gewaschen. Nach dem Neutralisiren wurden die noch übrigen Farbstoffe, die Phytochlorine und das Phytorhodin, wieder in Aether (drei Liter) gebracht. Durch viermaliges Ausschütteln desselben mit (je $1—1^1/_2$ Liter) dreiprocentiger Salzsäure konnte ihm die Hauptmenge des Phytochlorins b entzogen werden. Die Salzsäure, welche gerade noch diese Base aufzunehmen vermochte, löste nur sehr geringe Spuren der Base a; von diesen wurde sie durch Waschen mit Aether

leicht gänzlich befreit. Durch Neutralisiren der Säure wurde das Phytochlorin b frei gemacht und konnte so in Aether gebracht und isolirt werden.

Aus der ätherischen Mutterlauge wurden die Reste von b, allerdings unter Verlusten von a, durch mehrmaliges Ausschütteln mit 4,5-procentiger Salzsäure beseitigt. Das Phytochlorin a entzog man dem Aether durch wiederholtes Extrahiren mit sechsprocentiger Salzsäure. Diese Säure war schwach genug, um von dem Phytorhodin höchstens ganz geringe Mengen mitaufzunehmen, die wieder leicht durch Waschen mit Aether zu entfernen waren. Aus der salzsauren Lösung gewann man das Phytochlorin a ebenfalls leicht in reinem Zustande.

Wenn ein Phytochlorin oder ein Phytorhodin noch nicht in absolut reinem Zustande vorliegt, kann es leicht auf Grund seiner Basicität gereinigt werden. Man extrahirt die ätherische Lösung mit einer Salzsäure, welche stark genug ist, um alle stärker basischen Verbindungen abzutrennen, aber doch noch nicht zu viel Verlust an dem Hauptproduct bedingt. Dieses wird dann mit der hinreichend starken Säure aufgenommen und wieder isolirt.

Die Methode der Fractionirung ermöglicht es, in kürzester Zeit im Reagenzglase noch unbekannte Gemische auf ihre Bestandtheile zu untersuchen. Sie ist auch ein wichtiges Mittel zur Prüfung der Reinheit aufbewahrter oder getrockneter Präparate, da die geringsten Zersetzungen stets von Aenderungen der Basicität begleitet sind.

## Theoretischer Theil.

### 1. Ueberblick.

In der Einleitung ist ausführlich das Ergebniss der zweiten Abhandlung über Chlorophyll von R. Willstätter[12]) dargelegt worden: das Chlorophyll ist eine komplexe Magnesiumverbindung, und die durch Einwirkung von Alkali daraus entstehenden Chlorophylline sind Säuren, welche das Magnesium noch enthalten.

Es liegt nun nahe, zu untersuchen, durch welche Reaction diese Säuren unter dem Einfluss des Alkalis aus der anfangs neutralen Substanz entstehen. Ferner ergiebt sich die Aufgabe, auch die ersten durch Säuren erzeugten Umwandlungen des Chlorophylls zu studiren. Es ist nun gelungen, an einem bei dieser Gelegenheit erhaltenen Producte die Reaction mit Alkali aufzuklären und aus dem Resultate Rückschlüsse auf das intacte Chlorophyll zu ziehen.

Durch gelinde Einwirkung von Säure wurde zum ersten Male ein dem Chlorophyll noch ganz nahestehendes Product gewonnen, das keine Asche giebt. Dieses Spaltungsproduct ist ein Ester; es wird durch Alkalien sehr leicht verseift und giebt einen noch nicht bekannten ungesättigten Alkohol $C_{20}H_{40}O$, der ein Drittel seines Moleküls ausmacht. Das ist der Alkohol des Chlorophylls aller Pflanzenklassen. Das Ergebniss der vorliegenden Arbeit lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

1) Die erste Einwirkung von *Säure* auf Chlorophyll besteht in der *Eliminirung des Magnesiums.* Das Molekül des Chlorophylls ist noch nach der Reaction mit Säure ein Ester ohne basische und saure Eigenschaften, folglich auch das Chlorophyllmolekül im ursprünglichen Zustande.

2) Die Einwirkung von *Alkalien* auf Chlorophyll ist die *Verseifung des Esters.* Dabei wird der Alkohol $C_{20}H_{40}O$ abgespalten, während das Magnesium im Molekül bleibt.

---

[12]) Liebig's Annalen **350**, 48 (1906).

## 2. Phaeophytin.

Die besondere Schwierigkeit der Untersuchung des Chlorophylls beruht darauf, dass es leicht löslich und indifferent ist. In unverändertem Zustande giebt es keinerlei Verbindungen. Die vorsichtige Behandlung mit Säure benutzte ich nun als ein Mittel, um das Chlorophyll in möglichst wenig veränderter Form zur Abscheidung zu bringen. Dabei entstehen noch keine reactionsfähigen Gruppen. Nur eine einzige Veränderung ist festzustellen: das Magnesium ist quantitativ abgespalten. Im Uebrigen aber liegt in dem Product der Einwirkung von Säure die Chlorophyllsubstanz so unversehrt vor, dass man an dem Derivat die Hydrolyse des Chlorophylls durch Alkalien gerade so gut untersuchen kann, wie wenn reines Chlorophyll in isolirtem Zustande dafür zur Verfügung stände.

Während die Säurespaltung des Chlorophylls bisher mit Chlorwasserstoff ausgeführt worden ist, habe ich eine viel gelindere Einwirkung von Säure vorgezogen. Ich gehe von kalt gewonnenen alkoholischen Extracten getrockneter Blätter aus und lasse darauf in der Kälte die eben erforderliche Menge kalter alkoholischer Oxalsäurelösung einwirken. Die Extracte scheiden rasch das in Alkohol sehr schwer lösliche Umwandlungsproduct aus, und es lässt sich von den beigemischten Oxalaten durch Umfällen aus Chloroformlösung mit Alkohol trennen. Es enthält kein Magnesium mehr und giebt überhaupt gar keine Asche.

*Nomenclatur.* Es wäre wohl unangebracht, die Namen, die von früheren Forschern Abbauproducten des Chlorophylls gegeben worden sind, auf neue Verbindungen zu übertragen, wenn man auch auf ähnlichen Wegen zu ihnen gelangt. Die Uebersicht wird erleichtert, wenn für eine neue Reihe von Untersuchungen ausschliesslich neue Bezeichnungen eingeführt werden. In der zweiten Abhandlung über Chlorophyll von R. Willstätter[13]) ist die Endung: „phyllin“ für die magne-

[13]) Liebig's Annalen **350**, 60 (1906).

siumhaltigen Producte der alkalischen Hydrolyse von Chlorophyll gebraucht worden, die demnach Chlorophyllin, Glaukophyllin, Rhodophyllin[14]) genannt werden sollen. Für das Product der gelinden Säureeinwirkung sei die Endung: „phytin" eingeführt, und zwar möge dem ersten Umwandlungsproduct im Hinblick auf die braune Farbe seiner Lösungen der Name: „Phaeophytin" gegeben sein. Durch eine doppelte Spaltung leiten sich vom Chlorophyll zwei Gruppen von zugleich basischen und sauren Verbindungen ab, die als „Phytochlorine" (grün in indifferenter Lösung) und „Phytorhodine" (roth in Lösungen) bezeichnet sind[15]). Sie enthalten den stickstoffhaltigen, gefärbten Kern des Chlorophylls, dem der Alkohol und das Magnesium fehlen; dieser Kern werde „Phytochromin" genannt, die beiden Gruppen sind dann Phytochrominderivate.

Für den stickstofffreien Alkohol des Chlorophylls sei der Name: „Phytol" vorgeschlagen und für seinen noch hypothetischen Stammkohlenwasserstoff der Grenzreihe: „Phytan". Der Name des ungesättigten Alkohols ist also eine Abkürzung von Phytenol.

---

Das Phaeophytin giebt weder mit verdünnten Säuren noch mit Alkalien Verbindungen. Es ist eine wachsartige Substanz, in festem Zustande fast schwarz, in Lösungen dunkel olivbraun gefärbt und schwach roth fluorescirend. Während es im Aussehen sehr wenig an Chlorophyll erinnert, wird es mit einem Schlage chlorophyllähnlich durch die Bildung complexer Metallsalze, z. B. mit Zink, Kupfer, Eisen. Diese complexen Salze sind intensiv grün bis blau gefärbt und manche von ihnen zeigen ausserordentliche Fluorescenz.

In der Form des Phaeophytins gelingt es, beinahe den ganzen Chlorophyllgehalt der Extracte abzuscheiden. Aus

---

[14]) Verhandl. d. Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, 78. Versammlung 1906, II. Thl.

[15]) R. Willstätter und W. Mieg, Liebig's Annalen **350**, 4 (1906).

Brennesselblättern allein wurden an reiner Substanz 2250 g dargestellt; im günstigsten Falle betrug die Ausbeute 4,24 g aus 1 kg trockner Blätter.

Präparate von Phaeophytin, die aus verschiedenartigem Pflanzenmaterial gewonnen werden, differiren etwas in ihrer Zusammensetzung. Die grössten Abweichungen, denen ich begegnet bin, habe ich in die nachfolgende Tabelle aufgenommen. Dieselben Schwankungen beobachtet man aber auch bei der Herstellung aus verschiedenen Ernten derselben Pflanze. Für jedes einzelne Präparat fand ich, wie die Tabelle zeigt, die Zusammensetzung so constant, dass zwischen der Substanz im rohen Zustande und nach allen Reinigungen kein Unterschied zu beobachten war. Daraus geht zugleich hervor, dass das Phaeophytin leicht frei von Beimischungen erhalten wird.

| Ausgangsmaterial | Ernte | Reinheit | Analyse C | H | N |
|---|---|---|---|---|---|
| Brennesseln | Mischung verschiedener Ernten, vgl. d. exp. Theil, I. Abschnitt, 3. | Rohproduct | 73,30 | 7,79 | 7,22 |
| Brennesseln | Dieselbe | id. einmal umgeschieden[16]) | 73,44 | 7,98 | 7,47 |
| Brennesseln | Dieselbe | id., dreimal umgeschieden und einmal umgefällt | 73,05 | 7,69 | 7,09 |
| Brennesseln | Hochsommer 1905 | Rohproduct | 74,73 | 8,41 | 6,12 |
| Gras | Juni 1905 | Rohproduct | 75,57 | 8,48 | 6,42 |
| Gras | Dieselbe | id., einmal umgeschieden | 75,09 | 8,40 | 6,67 |
| Gras | September 1906 | Rohproduct | 75,57 | 8,31 | 6,39 |

[16]) d. h. aus dem heissen Lösungsmittel herausgekommen wie beim Umkrystallisiren, vergl. den experimentellen Theil, I. Abschnitt, 2.

### 3. Zur Geschichte der Spaltung des Chlorophylls durch Säure.

Phaeophytin ist mit zwei Verbindungen der Literatur zu vergleichen, mit dem Phylloxanthin von E. Schunck und L. Marchlewski[17]) und mit dem Chlorophyllan von F. Hoppe-Seyler[18]).

Die Methode von Schunck besteht in der energischen Behandlung von heiss dargestellten Blätterextracten mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure. Dabei entsteht ein Gemisch von einem basischen und von einem nicht basischen amorphen Abbauproduct, die durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit concentrirter Salzsäure getrennt werden: der darin unlösliche Theil ist das indifferente Phylloxanthin, der lösliche das Phyllocyanin. Dieses besitzt basische sowie saure Eigenschaften, es ist also schon weiter abgebaut. Nur mit dem Phylloxanthin ist das Phaeophytin zu vergleichen.

Die Zusammensetzung des Phylloxanthins ist unbekannt; der Substanz sind noch Fette beigemischt[19]). Sie enthält immer Asche, und zwar wird Eisenoxyd als integrirender Bestandtheil[20]) angesehen. Phylloxanthin bildet complexe Metallsalze, aber als besonders charakteristisch wird stets angeführt[21]), dass es keine Zinkverbindung zu liefern vermag.

Phylloxanthin und Phaeophytin sind ganz verschiedene Producte. Dies wird deutlich, wenn man das Verhalten von Phaeophytin in Aether gegen concentrirte Salzsäure prüft. Es wird dadurch zersetzt und zum grossen Theil in basische Spaltungsproducte umgewandelt. Gerade diese Behandlung hat aber Phylloxanthin schon durchgemacht. Bei der Gewinnung des Phylloxanthins ist ein grosser Theil der Chlorophyllsubstanz

[17]) E. Schunck, Proc. Royal Soc. **50**, 306 (1891); E. Schunck und L. Marchlewski, Liebig's Annalen **278**, 334 (1894).

[18]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1555 (1879); Zeitschr. f. physiol. Chem. **3**, 339 (1879); **4**, 193 (1880); **5**, 75 (1881).

[19]) Proc. Royal Soc. **50**, 307; Liebig's Annalen **278**, 334.

[20]) Proc. Royal Soc. **50**, 308.

[21]) Proc. Royal Soc. **50**, 310; Annals of Botany VI, 237 (1892); Liebig's Annalen **278**, 335.

säurelöslich abgetrennt worden, während Phaeophytin die gesammte Chlorophyllsubstanz enthält.

In dieser Hinsicht steht es dem Chlorophyllan viel näher. Dieses hat Hoppe-Seyler gewonnen durch Eindunsten der bei Siedehitze dargestellten alkoholischen Grasextracte. Chlorophyllan ist also ein Product spontaner Zersetzung von Chlorophyll im Extracte. Der Vergleich des Phaeophytins mit dem Chlorophyllan wird dadurch erschwert, dass über die Reactionen des letzteren nur wenige Angaben vorliegen. In physikalischer Hinsicht besteht ein Hauptunterschied in der Krystallisationsfähigkeit des Chlorophyllans, die dem Phaeophytin, einem Wachse, fehlt und in den Löslichkeitsverhältnissen, die zum Theil geradezu entgegengesetzt sind. Auch die Zusammensetzung des Chlorophyllans differirt erheblich von der des Phaeophytins, selbst wenn man davon absieht, dass das Chlorophyllan nur mit einem starken Aschegehalt erhalten worden ist (P 1,38 pC., Mg 0,34 pC.).

Die folgende Tabelle soll den Vergleich von Phaeophytin mit Phylloxanthin und Chlorophyllan erleichtern.

| | Phaeophytin | Phylloxanthin | Chlorophyllan |
|---|---|---|---|
| Darstellung | Einwirkung von wenig Oxalsäure in der Kälte auf den kalt hergestellten alkoholischen Blätterextract | Einleiten von Chlorwasserstoff in den heiss gewonnenen weingeistigen Blätterextract | Eindunsten eines bei Siedehitze dargestellten alkoholischen Extractes von Gras |
| Reinigung | Lösen in Chloroform, Abfiltriren der mineralischen Beimischungen, Fällen mit Alkohol | Ausschütteln der ätherischen Lösung mit concentrirter Salzsäure zur Abtrennung von Phyllocyanin. Dann Fällung mit Alkohol aus Chloroformlösung, wiederholtes Herauskommenlassen aus siedendem Eisessig sowie aus Aether. | Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether |

| | Phaeophytin | Phylloxanthin | Chlorophyllan |
|---|---|---|---|
| Asche | Giebt keine Asche | Giebt Asche, die stets einen nicht zufälligen Gehalt an Eisen aufweist | Giebt Asche. Sie enthält 1,38 pC. P und 0,34 pC. Mg |
| Zusammensetzung | Frei von Fett. Analyse der Präparate aus Gras: C 75,6 H 8,4 N 6,4 O 9,6 | Fettsubstanz enthaltend. Analysen nicht bekannt. Als isomer angesehen[22]) mit Phyllocyanin, dessen Zusammensetzung nach Tschirch[23]) ist: C 69,8—69,9 H 6,5— 6,9 N 7,4— 7,7 O 15,5—16,3 | C 73,3 H 9,7 N 5,7 |
| Krystallisirbarkeit | Amorph, manchmal mit Uebergängen zu krystallinischer Structur | Amorph | Gut und vollständig krystallisirend |
| Löslichkeit in Petroläther | Aeusserst schwer löslich | — | leicht löslich |
| Reaction in Eisessig mit Zinkacetat | Giebt sehr leicht eine intensiv blaugrüne, stark roth fluorescirende complexe Verbindung | Reagirt nicht | — |
| Reaction in Eisessig mit Salpetersäure | Tiefblaue Farbe, die über Rothbraun allmählich in Gelbbraun übergeht | Tiefgelbe Färbung | — |

## 4. Verseifung des Phaeophytins.

Phaeophytin ist ein Ester. Durch alkoholische Alkalien wird es schon in der Kälte leicht verseift. Der saure Bestand-

[22]) Proc. Royal Soc. **50**, 307; Annals of Botany VI, 236.

[23]) Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforscher und Aerzte, Wiener Versamml. 1894, II, 380; Ber. d. deutsch. botan. Ges. **14**, 87 (1896).

theil des Esters ist nicht etwa eine einheitliche Substanz, sondern eine Mischung von zahlreichen, verschieden basischen, verschieden gefärbten, verschieden löslichen Verbindungen. Ein grosser Theil ist sehr schwach basisch, unlöslich, anscheinend hochmolekular. Zum anderen Theile sind die Spaltungsproducte so stark basisch, dass sie sich in verdünnter Salzsäure lösen und zwar mit der beispiellosen Differenzirung im basischen Charakter, die bei ähnlichen Verbindungen in der ersten Abhandlung über Chlorophyll von R. Willstätter beschrieben worden ist[24]). Die an dieser Stelle[25]) angegebene Methode der Fractionirung mit Salzsäure von verschiedenem Procentgehalt hat es ermöglicht, aus den Producten der Verseifung reine Phytochlorine und Phytorhodine zu isoliren. Einige neue charakteristische Repräsentanten der beiden Gruppen sollen im experimentellen Theile beschrieben werden.

Der Alkohol des Phaeophytins, das Phytol, das bei der Verseifung abgespalten wird, ist im Wesentlichen im Gegensatz zur Mannigfaltigkeit der stickstoffhaltigen Derivate einheitlich und von der constanten Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O$. Das Phytol lässt sich aus dem Chlorophyll aller Pflanzenklassen isoliren, aus Dikotyledonen, Monokotyledonen, Gymnospermen und Kryptogamen und zwar zumeist mit ganz ähnlichen Ausbeuten.

Bei den besten Präparaten gab

| | | |
|---|---|---|
| Phaeophytin aus | Gras | 32,1 pC. Phytol |
| „ | „ Brennesseln | 29,3 pC. „ |
| „ | „ Platanen | 30,2 pC. „ |
| „ | „ Kiefern[26]) | 14,2 pC. „ |
| „ | „ Grünalgen | 29,6 pC. „ |

Aus Brennesselblättern habe ich 313 g Phytol dargestellt, im günstigsten Falle 1,14 g aus einem Kilogramm getrockneter

[24]) Liebig's Annalen **350**, 1 (1906).

[25]) Vergl. auch die Einleitung.

[26]) Die Ursache der abweichenden Ausbeute bei den Kiefernadeln lag in der Art der Herstellung des Phaeophytins, vergl. den experimentellen Theil, III. Abschnitt, 2.

Blätter. Bei Phaeophytinpräparaten aus verschiedenen Ernten einer Pflanze war die Ausbeute an Phytol ähnlich schwankend wie bei Phaeophytin aus verschiedenen Pflanzen, aber die Differenzen beruhen nicht auf einem verschiedenen Reinheitsgrade des Phaeophytins. Vielmehr giebt ein Phaeophytin in rohem Zustande und nach mehreren sorgfältigen Reinigungen genau dieselbe Ausbeute an dem Alkohol: z. B. als Rohproduct 27,7 pC., gereinigt 27,8 pC. Damit ist auch von vornherein der mögliche Einwand entkräftet, dass das Phytol aus beigemischten Wachsen entstanden sein könnte.

Auf Grund der Ausbeute an Phytol lässt sich das Molekulargewicht von Phaeophytin unter der Annahme berechnen, dass ein Molekül des Alkohols im Phaeophytin enthalten ist, also das Phytoläquivalentgewicht. Das Molekulargewicht könnte dann nur noch ein einfaches Multiplum des so berechneten Werthes sein. Auch für den Stickstoffgehalt des Phaeophytins kann man ein Aequivalentgewicht berechnen; das Molekulargewicht muss auch ein einfaches Multiplum dieser Zahl sein. Die Analyse und die Phytolausbeute erlauben die vorläufige Aufstellung von ungefähren empirischen Formeln. Sie stellen nur einen einfachen Ausdruck dar für die durchschnittliche Zusammensetzung der Phytolester von Phytochrominderivaten, die ein Präparat von Phaeophytin zusammensetzen.

| Ausgangsmaterial | Ernte | Phytoläquivalentgew. | Stickstoffäquivalentgew. | Formel |
|---|---|---|---|---|
| Gras | Juni 1905 | 916 | 219 | $C_{50}H_{70}O_5N_4$ bis $C_{54}H_{72}O_5N_4$ |
| Brennnesseln | Hochsommer 1905 | 1050 | 230 | $C_{56}H_{76}O_6N_4$ |
| Grünalgen | Juni 1906 | 993 | 215 | — |

## 5. Zur Frage der Einheitlichkeit des Chlorophylls.

Es sind jetzt zwei wesentliche Merkmale ermittelt worden, mit denen man die Identität des Chlorophylls aus allen mög-

lichen Pflanzen prüfen kann. Das Chlorophyll aus verschiedenen Pflanzenklassen stimmt überein:

1) im complex gebundenen Magnesium,
2) in dem veresterten Alkohol.

Das Phytochromin im Chlorophyll aus ungleichen Ernten einer Pflanze und aus verschiedenen Pflanzen ist in dem indifferenten Phaeophytin nicht gut vergleichbar, aber die Gemische von Phytochlorinen und Phytorhodinen, die man durch die Verseifung erhält, eignen sich beim Aufarbeiten nach der beschriebenen Fractionirungsmethode für den Vergleich. Dabei hat es sich bisher stets gezeigt, dass man aus ungleichem Pflanzenmaterial zu verschiedenen Spaltungsproducten gelangt, die aber in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften einander sehr ähnlich sind, z. B.

Phytochlorin e aus Gras,
löslich in 3-procentiger Salzsäure: C 70,15, H 5,96, N 10,40.

Phytochlorin f aus Grünalgen,
löslich in 11-procentiger Salzsäure: C 70,87, H 6,19, N 10,59.

Phytorhodin h aus Grünalgen,
löslich in 7-procentiger Salzsäure: C 70,02, H 6,74, N — .

Phytorhodin g aus Gras,
löslich in 9-procentiger Salzsäure: C 65,81, H 5,92, N 10,14.

Nach dem Vergleich dieser Spaltungsproducte scheint es, dass sich in dem grossen Phytochrominkern, der mit Phytol verestert ist, viele kleine Unterschiede herausbilden, und dass es nicht einen bestimmten Stoff Chlorophyll, sondern eine Klasse von analogen Chlorophyllen giebt, die in dem Phytochromincomplex variiren, während sie im Magnesium und Phytol übereinstimmen.

Die Anwendung der Fractionirungsmethode wird es ermöglichen, viel mehr Material zum Vergleich des Chlorophylls verschiedener Herkunft zu sammeln. Dabei ist zu beachten, dass das Alter der Blätter, die Art der Trocknung der Pflanzen, der Extraction und, wie beobachtet worden ist, namentlich auch die Bedingungen der Verseifung von Phaeophytin die Zu-

sammensetzung des Gemisches von Phytochlorinen und Phytorhodinen erheblich beeinflussen. Wenn man bei der Gewinnung dieser Derivate die Bedingungen möglichst gleichartig gestaltet, so führt der Vergleich der stickstoffhaltigen Spaltungsproducte zur Feststellung der Verschiedenheiten in den Chlorophyllen.

### 6. Phytol.

Bei der Verseifung des Phaeophytins erhält man das Phytol als Rohproduct in analysenreinem Zustande, so dass es in der Zusammensetzung mit Präparaten, die durch Destillation gereinigt worden sind, gewöhnlich übereinstimmt. Auch Präparate verschiedener Herkunft haben gute Uebereinstimmung ergeben, wie die folgende Tabelle zeigt.

| | | C | H |
|---|---|---|---|
| | Berechnet für $C_{20}H_{40}O$ | 81,00 | 13,60 |
| | Berechnet für $C_{19}H_{38}O$ | 80,77 | 13,56 |
| Brennesseln | Rohproduct der Verseifung in der Kälte | 80,82 | 13,36 |
| Brennesseln anderer Ernte | Rohproduct der Verseifung in der Hitze | 81,27 | 13,33 |
| Brennesseln | Destillirtes Phytol | 81,28 | 13,44 |
| Brennesseln | Destillirt | 80,99 | 13,31 |
| Brennesseln | Fractionirt, I. Fraction | 81,09 | 13,52 |
| Brennesseln | Fractionirt, II. Fraction | 80,79 | 13,49 |
| Gras | Destillirt | 80,65 | 13,49 |
| Grünalgen | Destillirt | 80,86 | 13,40 |
| | Mittel der Analysen | 80,97 | 13,42 |

Die Analysen stimmen am besten für die Formel mit zwanzig Kohlenstoffatomen, ohne $C_{19}$ geradezu auszuschliessen.

Das Phytol ist ein farbloses Oel, das im gewöhnlichen Vacuum nicht unzersetzt siedet, aber unter ganz niedrigem Drucke ohne Zersetzung destillirt werden kann. Es siedet bei $145^0$ unter 0,03 mm Druck. Es bildet schwierig Verbindungen, und die Verbindungen krystallisiren schwierig; eine Reihe von Derivaten und von Oxydationsproducten war nur in öliger Form zu erhalten. Es gelingt aber doch, auch charakteristische

Derivate herzustellen, z. B. durch Addition von Phenylcyanat und Naphtylcyanat und durch die Reaction mit Diphenylharnstoffchlorid. Die Urethane bilden schöne Krystalle, aber sie schmelzen niedrig und sind wachsartig. Besonders charakteristisch für den Alkohol ist sein Natriumsalz, das in Aether und in Petroläther leicht löslich ist. Da das Phytol nach seinem Siedepunkt sicher zu den einwerthigen Alkoholen zählt, so lässt sich mit dieser Voraussetzung aus dem Sauerstoffrest der Analysen (von 5,61 pC.), ferner aus dem Natriumgehalt seines Salzes und dem Stickstoffgehalte der Urethane das Molekulargewicht ableiten. Zum gleichen Ergebniss führt die Molekulargewichtsbestimmung auf physikalischem Wege mittelst der Siedepunktserhöhung in Aceton und der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

Zufolge der Geschwindigkeit der Esterbildung ist das Phytol ein primärer Alkohol, und zwar reiht es sich am nächsten dem Allylalkohol an. Bei den Beobachtungen nach der Methode von Menschutkin haben sich merkwürdige Abweichungen von den bisher untersuchten Alkoholen ergeben, die durch die Neigung des Phytols zur Abspaltung von Wasser bedingt werden. Hinsichtlich des Verhaltens bei der Veresterung soll hier nur auf den experimentellen Theil verwiesen werden.

In Bezug auf die Constitution des Alkohols ist hervorzuheben, dass er ungesättigt ist. Phytol wird in Eisessiglösung leicht oxydirt von Permanganat, auch sehr leicht von Chromsäure, und es addirt in der Kälte momentan ein Mol. Brom. Demnach ist die Substanz ein Glied der Reihe des Oleïnalkohols, den L. Bouveault und G. Blanc[27]) vor Kurzem dargestellt haben. Aber die Kohlenstoffkette ist im Phytol nicht unverzweigt.

Krystallisirende Alkohole von sehr ähnlicher Zusammensetzung hat A. Etard aus zahlreichen Pflanzenextracten isolirt

---

[27]) Compt. rend. **137**, 328 (1903); Bull. Soc. chim. [3], **31**, 1206 (1904).

und in seinem unlängst erschienenen Buche[28]): „La Biochimie et les Chlorophylles“ mit wenigen Andeutungen über ihre Eigenschaften angeführt, z. B. Loliol von der Formel $C_{16}H_{34}O$, Medicagol $C_{16}H_{32}O$[29]), Urticol $C_{18}H_{36}O$, Avenol, Hordeol und Triticol $C_{20}H_{42}O$, Trifoliol $C_{35}H_{72}O$ und andere. Diese „farblosen Wachse“ sind, wie Etard zeigt, sehr häufig anzutreffende Begleiter des Chlorophylls. Aber es ist keine Andeutung gegeben worden, dass die mannigfaltigen Alkohole in irgend einer Beziehung zum Chlorophyll stehen könnten, und dass überhaupt ein Alkohol Bestandtheil des Chlorophyllmoleküls sei, wie es in der vorliegenden Arbeit für einen einzigen, bestimmten Alkohol, das Phytol, gezeigt werden soll.

## Experimenteller Theil.

### I. Abschnitt.

### Phaeophytin.

#### *1. Darstellung aus Gras.*

Aus dem Mehl von getrocknetem Grase gewann ich auf ähnliche Weise einen alkoholischen Doppelextract, wie es für die Verarbeitung von Brennesselblättern in der zweiten Abhandlung über Chlorophyll von R. Willstätter[30]) angegeben worden ist. 7 kg Graspulver zog ich in Pulverflaschen mit 14 Litern Alkohol von 96 pC. in der Kälte aus; die Lösung wurde abgesaugt und das erschöpfte Pulver mit sieben Litern Alkohol nachgewaschen. Der erhaltene einfache Extract (14 Liter) diente zum Auslaugen von weiteren 7 kg; die Filtration beanspruchte wieder sieben Liter Waschalkohol und gab 14 Liter Doppelextract.

[28]) Paris, Masson et Cie., 1906.

[29]) Für Medicagol stellt Etard an anderer Stelle die Formel $C_{20}H_{42}O$ auf, vergl. Compt. rend. **114**, 364 (1892).

[30]) Liebig's Annalen **350**, 65 (1906).

Die schöne Farbe der alkoholischen Chlorophylllösung schlägt bei der Einwirkung von Säuren schnell um in dunkelbraun, und zugleich verschwindet die starke Fluorescenz. Ich bewirkte diese Reaction durch Zufügen einer in der Kälte frisch bereiteten concentrirten Lösung krystallwasserhaltiger Oxalsäure in 96-procentigem Alkohol und fand in der Regel 2,5 bis 5 g Oxalsäure für den Liter Doppelextract erforderlich. Zunächst versetzte ich die Chlorophylllösung auf einmal mit 2,5 g Oxalsäure pro Kilogramm Pflanzenmaterial und fügte, wenn daraufhin in einer Viertel- bis halben Stunde kein gänzlicher Wechsel der Farbe eingetreten war, weiter in kleinen Portionen mit Pausen die noch zur Vervollständigung des Farbenumschlags erforderliche Säuremenge hinzu.

Für den erwähnten Grasextract waren gerade 35 g Oxalsäure erforderlich, in anderen Fällen musste ich aber bei Chlorophylllösungen aus Gras bis zur doppelten Säuremenge gehen.

Schon während des Zufügens der Oxalsäure beginnt das Ausfallen eines flockigen Niederschlages, der hauptsächlich aus Phaeophytin und oxalsauren Salzen, namentlich von Kalium, Magnesium, Calcium und Aluminium, besteht. Bei eintägigem Stehen wurde die Abscheidung vollständig, und der Niederschlag setzte sich so dicht zu Boden, dass sich die Hauptmenge der Flüssigkeit decantiren liess. Die Mutterlauge enthielt nur noch sehr wenig vom schwer löslichen Phaeophytin, aber doch keine ganz geringe Menge von Chlorophyllderivaten. Zu einer Isolirung daraus in reinem Zustande, die zur Ergänzung der Ausbeutebestimmungen an Chlorophyllsubstanz erwünscht wäre, bin ich nicht mehr gelangt. Im Uebrigen enthält die Phaeophytinlauge sehr viel von gelben Begleitern des Chlorophylls, aber man bekommt sie daraus nicht in krystallisirtem Zustande.

Das ausgeschiedene Gemisch von Phaeophytin und Oxalaten habe ich an der Nutsche abgesaugt, ein paar Mal mit Alkohol nachgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet; die Ausbeute belief sich auf 87 g.

Zur Beseitigung der Salze und ersten Reinigung diente in allen Fällen eine Umfällung aus Chloroformlösung durch Alkohol; die Metallverbindungen hinterblieben beim Auflösen und die Mutterlauge konnte organische Verunreinigungen zurückhalten. Nur bei der Gewinnung von Phaeophytin in sehr grossem Maassstabe fand ich es lohnend, auch eine Laugenportion aus der Chloroform-Alkoholmischung zu isoliren.

Das trockne Ausgangsproduct nimmt man mit etwa 400 ccm Chloroform auf; zum Lösen wäre eine sehr kleine Menge Chloroform hinreichend, aber die Filtration ist schwierig und erfordert grössere Verdünnung. Ich arbeitete mit grossen Nutschen an der Pumpe; da etwas von dem feinen Niederschlag mitgerissen wird, war noch mindestens drei- bis viermaliges Filtriren durch glatte Filter nothwendig, um das Phaeophytin aschenfrei zu gewinnen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur auf circa 200 ccm eingedampft, und die dicke, fast schwarze Lösung mit dem fünf- bis zehnfachen Volumen Alkohol (von 96 pC.) gefällt. Die ganze Flüssigkeit wird anfangs zu einer gallertartigen Masse, die sich dann in gequollene Flocken zertheilt. Das abgesaugte und mit Alkohol gewaschene Product hält viel Flüssigkeit zurück und trocknet sehr langsam im Exsiccator. Ich erhielt 41 g, die Ausbeute betrug also 2,9 g aus 1 kg Gras.

Die derart einmal umgefällten Präparate von Phaeophytin sind in dieser Arbeit als „Rohproduct“ bezeichnet.

### *2. Phaeophytin aus Gras.*

Das Phaeophytin habe ich als Rohproduct analysirt und zwar folgende Präparate:

1) aus Gras von Dresden, Ernte Juni 1905. (Bestimmung I und III.)

2) aus Gras von Halle a. S., Ernte September 1906. (Bestimmung II und IV.)

Die Trocknung wurde hier und für alle anderen Analysen von Phaeophytin nach dem Aufbewahren im Vacuumexsiccator

bis zur Gewichtsconstanz noch vervollständigt durch etwa zweimaliges Aufstellen im Toluolbade während 30—45 Minuten. Die Präparate nehmen ein wenig ab und werden schnell constant. Bei längerem Verweilen im Trockenkasten beginnt eine langsam fortschreitende Zersetzung der Substanz einzutreten; dann war auch bei 50—75-stündigem Erhitzen auf 105° keine Constanz zu erreichen.

I. 0,2275 g gaben 0,6304 $CO_2$ und 0,1725 $H_2O$.
II. 0,2055 g „ 0,5694 $CO_2$ „ 0,1526 $H_2O$.
III. 0,1964 g „ 11,35 ccm Stickgas bei 17,3° und 733 mm Druck.
IV. 0,1820 g „ 10,4 ccm Stickgas „ 16° „ 733 mm Druck.

| | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. |
| C | 75,57 | 75,57 | — | — |
| H | 8,48 | 8,31 | — | — |
| N | — | — | 6,42 | 6,39 |

Aschenbestimmung des Rohproductes:

0,4495 g gaben 0,0001 g Asche, entsprechend 0,02 pC.

Mit dem rohen Phaeophytin (und zwar Nr. 1) habe ich ein Präparat analytisch (Bestimmung V und VI) verglichen, das durch Auflösen in siedendem Alkohol, Filtriren und Herauskommenlassen nach Art des Umkrystallisirens, aber nicht in erkennbar krystallinischem Zustande, gereinigt worden war. Solche Producte seien im Folgenden, da kein geeigneter Ausdruck dafür geläufig ist, als *„umgeschieden“* bezeichnet. Ich verstehe also unter *„Umscheiden“* das Auflösen eines Stoffes und Abscheiden in nicht krystallisirtem Zustande aus der Lösung. Diese Reinigungsoperation ist auch bei flüssigen Stoffen oftmals anzuwenden und wird im III. Abschnitt bei Derivaten des Phytols erwähnt.

Das umgeschiedene Phaeophytin stimmte in der Zusammensetzung gut überein mit dem Rohproducte, welches demnach in einem befriedigenden Reinheitsgrade vorliegt.

V. 0,2461 g gaben 0,6776 $CO_2$ und 0,1849 $H_2O$.
VI. 0,1999 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 16° und 734 mm Druck.

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | V. | VI. |
| C | 75,09 | — |
| H | 8,40 | — |
| N | — | 6,67 |

Die Mittelwerthe der Analysen ergeben das Verhältniss: 1 N : 1,31 O : 13,59 C : 18,03 H.

Phaeophytin ist ein Wachs von schwarzer Farbe und schwachem, dunkelblauem Glanze. Grössere Stücke zeigen glatten muscheligen Bruch, der glasartig glänzt. Das phytolreiche Präparat aus Gras liess sich nicht pulvern; es war zähe, sogar lederartig; phytolärmere Producte kann man aber wohl pulverisiren, wenn man starkes Drücken vermeidet. In ähnlicher Abhängigkeit steht auch der Schmelzpunkt vom Gehalt an Phytol. Er ist unscharf und differirt bei Präparaten verschiedener Herkunft. Ein Präparat von Phaeophytin aus Gras schmolz in rohem und in umgeschiedenem Zustande bei 133° bis 138°. Erhitzt man im Reagirrohre die blauschwarze Schmelze darüber hinaus, so entwickelt sie tabakähnlichen, rothbraunen Qualm und giebt ein hellbraunes, öliges Destillat.

In Wasser ist Phaeophytin unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich, noch etwas schwerer in Holzgeist. Vermischt man die sehr verdünnte alkoholische Lösung mit viel Wasser, so entsteht eine colloïdale Lösung. Sie ist in der Durchsicht klar und bräunlich, in der Aufsicht etwas trübe und bläulich opalisirend. Beim kräftigen Durchschütteln mit Aether giebt sie die gelöste Substanz ab; sie ist demnach viel weniger beständig als die vor Kurzem beschriebene colloïdale Chlorophylllösung[31]).

Die Substanz löst sich schon in der Kälte spielend leicht in Chloroform und sehr leicht in Benzol, in Aceton leicht, in Aether träge, aber beträchtlich, in Eisessig ziemlich leicht, in Petroläther äusserst schwer[32]).

[31]) Liebig's Annalen **350**, 69.

[32]) Die Substanz enthält auch keine in Petroläther löslichen Beimischungen (wie Fette, Wachse).

Verdünnte Lösungen in Chloroform sind olivfarbig, concentrirtere braun, sehr concentrirte erscheinen in der Aufsicht blauschwarz, ohne Fluorescenz, in der Durchsicht prächtig roth, aber in sehr dünner Schicht olivgrün. Die Lösung in Alkohol und anderen Solventien ist olivbraun, in der Durchsicht bei genügender Schichtendicke roth, die benzolische Lösung ist auch in der Verdünnung braun. Die verdünnteren Lösungen zeigen schwache rothe Fluorescenz.

Es gelang im Allgemeinen nicht, Phaeophytin in deutlich krystallisirtem Zustande zu erhalten. Nur ausnahmsweise beobachtete ich die Bildung von Rosetten kleiner Krystalle von unscharfer, lanzettähnlicher Form. Häufig aber treten wärzchenförmige und baumähnlich verzweigte Gebilde auf, die vielleicht einen Uebergang zum krystallisirten Zustande darstellen. Beim langsamen Verdunsten ätherischer Lösungen hinterbleiben kugelige Aggregate von Myelinformen, die an Lecithin erinnern.

*Reactionen.* Phaeophytin ist eine indifferente Verbindung. Die ätherische Lösung reagirt weder mit Alkalilauge noch mit verdünnten Mineralsäuren. Concentrirte Salzsäure, von etwa 30-procentiger an, wirkt zersetzend auf das in Aether gelöste Phaeophytin und nimmt unter Bildung von neuen basischen Verbindungen allmählich den grössten Theil gefärbter Substanz heraus; der Aether bleibt dabei braun gefärbt. Concentrirte Salzsäure löst die feste Substanz langsam und nicht vollständig auf mit intensiver, blaustichig grüner Farbe; es hinterbleibt ein zäher Rückstand, der Salzsäure nicht mehr anfärbt, wahrscheinlich verharztes Product. Leichter und vollständig löst concentrirte Schwefelsäure; beim Verdünnen wird ein blauschwarzes Pulver gefällt und die Lösung entfärbt. Concentrirte Salpetersäure zerstört Phaeophytin beim Kochen, auf der hellgelben Flüssigkeit schwimmt dann eine farblose Oelschicht; rauchende Säure verbrennt die Substanz ganz. Das ausgeschiedene Oel rührt vom Phytol her; phytolfreie Spaltungsproducte des Chlorophylls (Phytochlorine, Phytorhodine) werden von siedender Salpetersäure klar gelöst.

Charakteristisch für Phaeophytin ist die Reaction seiner ätherischen Lösung mit concentrirter Salpetersäure: beim Schütteln färbt sich der Aether blau, während die Säure nichts Gefärbtes aufnimmt. Beim Verdünnen mit viel Aether oder Waschen mit Wasser nimmt die ätherische Lösung wieder die ursprüngliche olive Farbe an. Auch in Eisessiglösung entsteht auf Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure eine blaue Farbe, die aber schnell in Rothbraun umschlägt und sich allmählich zu Gelbbraun aufhellt.

In Chloroform giebt Phaeophytin mit Brom eine intensiv grüne Lösung.

*Complexe Metallsalze.* Phaeophytin verbindet sich ähnlich wie andere Chlorophyllderivate[33]) mit einer Reihe von Metallsalzen zu sehr intensiv gefärbten und beständigen complexen Salzen. Die Reaction mit Zinkacetat bedeutet einen wichtigen Unterschied vom Phylloxanthin, das keine complexe Zinkverbindung zu bilden vermag.

Die Lösung von Phaeophytin in Eisessig wurde mit den Metallacetaten versetzt.

Mit Ferrisalz (auch mit Eisenchlorid) entsteht sofort in der Kälte eine schön grünstichig *blaue*, in der Durchsicht rothe Lösung, die sehr schwach fluorescirt. Das Metall wird von Salzsäure, selbst beim Kochen mit starker Säure, nicht entfernt; die Farbe schlägt in grün um.

Zinkacetat giebt eine wunderschöne blaugrüne, in der Durchsicht rothe Flüssigkeit, die sich durch starke Fluorescenz auszeichnet. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung der Zinkverbindung blau und beim Kochen allmählich grün.

---

[33]) Vergl. E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **39**, 357 (1885); **55**, 352 (1899); Annals of Botany III, 92 (1889); E. Schunck und L. Marchlewski, Liebig's Annalen **278**, 329 (1894); A. Tschirch, Das Kupfer vom Standpunkt der gerichtlichen Chemie, Toxikologie und Hygiene, 1893, Seite 25; R. Willstätter und W. Mieg, Liebig's Annalen **350**, 45 (1906).

Kupferacetat verwandelt das Braun des Phaeophytins auch in grosser Verdünnung in intensives Grün; die Lösung fluorescirt nicht. Gegen Säure ist sie beständig.

Auch in Pyridinlösung liefert die Substanz mit der wässrigen Lösung eines Kupfersalzes eine tiefgrüne complexe Verbindung.

*3. Gewinnung aus Brennesseln.*

In genau gleicher Weise wie Gras lassen sich Brennesseln auf Phaeophytin verarbeiten; die einzige Abweichung von der angeführten Vorschrift bestand in einer Ersparniss an Alkohol. Beispielsweise wurden aus 400 kg Mehl von getrockneten Brennnesselblättern 300 Liter Doppelextract gewonnen; die Umwandlung des Chlorophylls in Phaeophytin konnte durch Zufügen der alkoholischen Lösung von 1500 g Oxalsäure herbeigeführt werden, und es ergaben sich 3395 g der trocknen Mischung des Reactionsproductes mit den aschelieferndeu Beimengungen. Die Isolirung des Phaeophytins aus diesem Gemisch erfolgte auch hier durch Fällen der sorgfältig filtrirten Chloroformlösung mit Alkohol.

Bei den Darstellungen in grösserem Maassstabe wurden folgende Ausbeuten[34]) erzielt:

1) 115 kg Brennesseln (zum kleineren Theil vom Sommer 1904 überwintert und gemischt mit einer Ernte vom Juni 1905) gaben 329 g Phaeophytin (einschliesslich einer Portion aus der Chloroform-Alkohol-Mutterlauge). Also Ausbeute aus 1 kg Brennesseln: 2,86 g.

2) 400 kg Brennesseln (Ernte vom Hochsommer 1905) lieferten 1360 g Hauptportion und 114 g Mutterlaugenportion. Ausbeute aus 1 kg Mehl: 3,68 g.

3) Aus 100 kg Brennesseln (Ernte Hochsommer 1906) wurden 424 g Phaeophytin (ohne Verwendung der Mutterlauge) gewonnen. Ausbeute aus 1 kg Brennesseln: 4,24 g.

[34]) Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Mehl der getrockneten Brennesseln 7 pC. Feuchtigkeit enthielt.

*4. Phaeophytin aus Brennesseln.*

Zur Analyse haben zwei Rohproducte verschiedener Darstellung gedient. (Ein Präparat für Bestimmung I und V, ein zweites für II und VI). Um die Reinheit des rohen Materiales zu prüfen, wurde das eine (von II und VI) für weitere Analysen aus Aethylalkohol umgeschieden (Bestimmungen III und VII, VIII, IX) und daraufhin noch zwei weitere Male aus Alkohol umgeschieden, sowie schliesslich von Neuem aus der Lösung in Chloroform mit viel Alkohol ausgefällt (für die Bestimmungen IV und X). Aus den Mittelwerten der Bestimmungen mit diesem Präparate berechnet sich das Verhältniss: 1 N : 1,37 O : 11,63 C : 14,78 H.

Das rohe Phaeophytin einer Darstellung im grössten Maassstabe gab 0,04 pC. Asche (0,0002 g aus 0,5318 g).

I. 0,2391 g gaben 0,6395 $CO_2$ und 0,1762 $H_2O$.
II. 0,1995 g „ 0,5362 $CO_2$ „ 0,1391 $H_2O$.
III. 0,1910 g „ 0,5143 $CO_2$ „ 0,1363 $H_2O$.
IV. 0,1667 g „ 0,4465 $CO_2$ „ 0,1146 $H_2O$.
V. 0,1671 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 21,5° und 720 mm Druck.
VI. 0,1785 g „ 11,5 ccm Stickgas „ 16° „ 734,5 mm Druck.
VII. 0,1814 g „ 12,55 ccm Stickgas „ 15,5° „ 734 mm Druck
VIII. 0,1647 g „ 10,95 ccm Stickgas „ 17° „ 735,5 mm Druck.
IX. 0,1900 g „ 12,5 ccm Stickgas „ 18° „ 727 mm Druck.
X. 0,1731 g „ 11,1 ccm Stickgas „ 16,5° „ 726,5 mm Druck.

| | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. |
| C | 72,94 | 73,30 | 73,44 | 73,05 |
| H | 8,24 | 7,79 | 7,98 | 7,69 |

| | Gefunden | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | V. | VI. | VII. | VIII. | IX. | X. |
| N | 7,20 | 7,22 | 7,76 | 7,42 | 7,23 | 7,09 |

Es zeigt sich also in überraschender Weise, wie wenig die lange Folge von Reinigungsoperationen die Zusammensetzung des angewandten Phaeophytins beeinflusst hat. Hingegen besteht eine grosse Differenz zwischen den angeführten Werthen und der Zusammensetzung aller übrigen Präparate von Phaeo-

phytin, die ich aus Brennesseln sowie auch aus anderem Pflanzenmaterial gewonnen habe. Hand in Hand mit diesem Unterschiede geht eine grosse Differenz in der Ausbeute an Phytol beim Verseifen und in einigen physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Härte). Die Abweichungen erklären sich wohl damit, dass die angeführten Analysenpräparate zu Beginn meiner Arbeit dargestellt worden waren, ehe ich Erfahrungen über die Behandlung der Pflanzenstoffe gewonnen hatte. So war theilweise über den Winter aufbewahrtes Brennnesselkraut extrahirt worden.

Die Analyse eines typischen Rohproductes von Phaeophytin aus Brennesseln, das der Ausbeute von 1360 g entnommen war, ergiebt ein Resultat, das sich der Zusammensetzung des Präparates aus Gras nähert; sie entspricht dem Verhältniss: 1 N : 1,54 O : 14,28 C : 19,14 H.

I. 0,2636 g gaben 0,7223 $CO_2$ und 0,1982 $H_2O$.
II. 0,1848 g „ 10,15 ccm Stickgas bei 14,2° und 725 mm Druck.

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| C | 74,73 | — |
| H | 8,41 | — |
| N | — | 6,12 |

Auch in den physikalischen Eigenschaften und in allen beschriebenen Reactionen fand ich Uebereinstimmung mit dem Phaeophytin aus Gras. Die stickstoffreicheren, phytolärmeren Präparate schmolzen bei circa 190°, sie waren spröder und leichter pulverisirbar, als man Phaeophytin gewöhnlich erhält. Eine Probe der Hauptportion sinterte schon von 165° an, begann bei 181° zu schmelzen und war bei 190° vollständig geschmolzen.

Das Absorptionsspectrum von Phaeophytin (aus Brennesseln vom Hochsommer 1906) habe ich in der ätherischen Lösung von der Concentration 1 : 5000 untersucht. In mittlerer Schicht (10 mm) zeigt das Spectrum im sichtbaren Theile fünf scharfe Streifen und einen breiten Schatten von $\lambda = 479$ an, der bei

$\lambda = 459$ in die Endabsorption übergeht. Der dritte Streifen ist nach der stärker gebrochenen Seite von einem Schatten begleitet. Reihenfolge der Bänder nach ihrer Intensität: I, IV, II, V, III.

Für drei von den untersuchten Schichtendicken seien im Folgenden die Absorptionsmaxima in Wellenlängen verzeichnet.

| Schichtendicke | 2 mm | 10 mm | 20 mm |
|---|---|---|---|
| Band I | 684—651 | 688—640 | 688—634 |
| Band II | 619—599 | 622—597 | 625—587 |
| Band III | 569—556 bezw. 551 | 569—556 bezw. 551 | 571—555 bezw. 549 |
| Band IV | 538—528 | 542—525 | 544—524 |
| Band V | 511—490 | 515—488 | 517—485 |
| Endabsorption bezw. Schatten | 453 bezw. 479 | 459 bezw. 479 | 466 bezw. 485 |

### 5. *Phaeophytin aus anderen Pflanzen.*

a. *Platanenblätter.* Die Blätter wurden Ende August 1906 gesammelt, von den Stielen getrennt und bei 35° getrocknet; der Ertrag an trockner Substanz betrug 21,5 pC. der frischen Blätter. Aus 4,17 kg Blättermehl gewann ich (ohne Verwendung der Chloroform-Alkohollauge) 10,05 g rohes Phaeophytin, d. i. 2,41 g aus 1 kg. Das Präparat war schwarz von blaugrüner Nüance.

b. *Kiefernadeln*, gesammelt im Dezember 1906. Bei der Verarbeitung dieses Materials bin ich besonderen Schwierigkeiten begegnet. Der alkoholische Doppelextract (18,5 Liter aus 20 kg Nadeln) war braunstichig grün gefärbt; auf Zusatz von Oxalsäure schlug zwar die Farbe deutlich um, es fiel aber kein Phaeophytin aus, sondern nur ein fast ungefärbter Niederschlag. Das Reactionsproduct liess sich in Chloroformlösung überführen durch Zufügen von 2,5 Liter Chloroform und Verdünnen mit 13 Liter Wasser; in der weingeistigen Flüssigkeit blieben viele Harze gelöst. Diese Reinigung wurde zweimal wiederholt durch Vermischen der Chloroformlösung mit Alkohol und Ausfällen mit der gerade erforderlichen Menge Wasser.

Schliesslich wurde die durch die Umfällungen auf 350 ccm concentrirte syrupöse Chloroformlösung in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich der grössere Theil des Phaeophytins sehr unrein in öliger Form ab. Dieses Product habe ich verworfen. Aus der Chloroform-Alkohol-Mutterlauge kam in schlechter Ausbeute (11 g) noch langsam von Beimischungen freies Phaeophytin in fester Form heraus; vor der Verarbeitung auf Phytol unterwarf ich es noch der üblichen Umfällung mit Alkohol aus Chloroformlösung. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Präparaten von Phaeophytin enthielt es schon Spaltungsproducte, die aus ätherischer Lösung in verdünnte Salzsäure übergingen.

c. *Grünalgen* (Ulva lactuca). Das Material verdankte ich der freundlichen Vermittelung der zoologischen Station in Neapel. Die Algen wurden im Juni bis Juli 1906 gesammelt und im getrockneten Zustande (100 kg) zugesandt. Da das Mahlen des zähen, klebrigen Materiales in der Steinmühle auf Schwierigkeiten stiess, wurde es (wegen seiner Hygroskopicität) zum Theil durch sorgfältiges Waschen und schnelles Trocknen in einer 50° warmen Kammer, zum anderen Theil nur durch Trocknen bei 50° und Einfüllen in gut schliessende Flaschen mit demselben Erfolge für die Zerkleinerung vorbereitet. Der alkoholische Doppelextract aus dem Mehl der Grünalgen war normal gefärbt und fluorescirend, aber etwas weniger schön als die Chlorophylllösung aus Brennesseln. Oxalsäure bewirkte die Abscheidung des Phaeophytins, das ich wieder durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol von den Salzen getrennt habe. Die Ausbeute war viel geringer als bei Gras und Brennesseln; ich erhielt z. B. aus 28,74 kg Algen 13,14 g Phaeophytin, d. i. 0,457 g aus 1 kg.

In seinen Eigenschaften ist dieses Phaeophytin dem Producte aus Gras sehr ähnlich, in seiner Zusammensetzung steht es zwischen verschiedenen Präparaten aus Gras und Brennesseln. Die Analyse ergiebt das Verhältniss:

1 N : 1,65 O : 13,17 C : 17,43 H.

I. 0,2306 g gaben 0,6187 $CO_2$ und 0,1677 $H_2O$.
II. 0,1939 g „ 11,5 ccm Stickgas bei 17° und 719 mm Druck.

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| C | 73,17 | — |
| H | 8,13 | — |
| N | — | 6,50 |

## II. Abschnitt.

## Stickstoffhaltige Spaltungsproducte des Phaeophytins.

### *1. Spaltung des Phaeophytins aus Brennesseln.*

Phaeophytine aus verschiedenen Ernten einer Pflanze und aus verschiedenen Pflanzenarten zeigen in physikalischer und chemischer Hinsicht die grösste Aehnlichkeit; kleine Differenzen an dem grossen Moleküle lassen sich nicht beobachten. Aber die feinen Unterschiede werden gross bei den Spaltungsproducten, die unter der Einwirkung concentrirter Säuren oder alkoholischer Lauge gebildet werden, und sie treten deutlich zu Tage in Differenzen der basischen Eigenschaften und in Unterschieden von Spectrum und Farbe, sowie der Löslichkeit. Die Untersuchung der so entstandenen schwach basischen Substanzen und die Zerlegung ihrer Gemische wird durch die „Methode der Trennung und Bestimmung von Chlorophyllderivaten“ [35]) ermöglicht, über die schon in der Einleitung berichtet ist. Es wäre aussichtslos gewesen, ohne dieses Verfahren an die Untersuchung der stickstoffhaltigen Spaltungsproducte heranzutreten.

Uebrigens dürfen die Differenzen in den Spaltungsproducten nicht ausschliesslich der Verschiedenheit der Phaeophytinpräparate zugeschrieben werden. Es ist nothwendig, für den Vergleich die Spaltungen unter möglichst ähnlichen Bedingungen

[35]) R. Willstätter und W. Mieg, Liebig's Annalen **350**, 1 (1906).

auszuführen. Aus einem und demselben Ausgangsmaterial entstehen unter ungleichen Bedingungen (z. B. Concentration und Menge der alkoholischen Kalilauge, Dauer des Erhitzens u. s. w.) recht verschiedenartig zusammengesetzte Gemische, worin die für das betreffende Phaeophytin charakteristischen Spaltungsproducte in wechselndem Verhältnisse enthalten sind.

Diese Verbindungen lassen sich in die beiden Klassen: Phytochlorine und Phytorhodine einreihen; sie sind den bereits beschriebenen Phytochlorinen und Phytorhodinen ähnlich, die auch aus Brennesseln dargestellt worden waren. Obwohl ich von diesen stickstoffhaltigen Producten der alkalischen Hydrolyse von Brennesselphaeophytin sehr grosse Mengen in Händen hatte, habe ich mich nicht viel mit der Aufarbeitung derselben beschäftigt. Ihre genaue Fractionirung dürfte den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden. Hier soll nur für den Vergleich mit den Verbindungen aus Gras die Zusammensetzung der Gemische definirt werden, und zwar mit der Zahl für den Procentgehalt der Salzsäure, die sehr reichlich aus Aether extrahirt.

Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Wärme entstand hauptsächlich ein Phytorhodin 7, in der Kälte bei längerem Stehen als Hauptproduct Phytochlorin 11, daneben 17.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali in der Hitze traten als Hauptproducte auf: Phytochlorine 4 und 11, als Nebenproducte: Phytorhodin 7 und schwächer basische Verbindungen (13, 20).

Eine rohe Fractionirung der durch Verseifung in der Kälte aus 50 g Phaeophytin (von der phytolarmen Portion Nr. 1 aus 115 kg)[36]) gewonnenen Spaltungsproducte ergab folgende Vertheilung:

3,7 g gingen aus Aether in vierprocentige Salzsäure,
9,0 g gingen danach aus dem Aether in 13-procentige Salzsäure,
20,3 g waren schwächer basisch.

---

[36]) Siehe I. Abschnitt, Seite 37.

Die Ausbeute an stickstoffhaltigen Verbindungen, bei mehreren Versuchen übereinstimmend, betrug also circa 33 g; aber die Fractionirung ist nicht ohne Verlust ausgeführt worden. Die angesäuerte Lauge enthielt nach der Entfernung des Phytols und der gefärbten Producte keine organische Substanz mehr, z. B. kein Glycerin; nach dem Neutralisiren und Abdampfen hinterblieb eine rein anorganische Salzmasse, die an organische Lösungsmittel nichts abgab.

*2. Phytochlorin e aus Gras,* $C_{30}H_{32}O_4N_4$.

Bei der Verseifung des Phaeophytins aus Gras in der Hitze entstanden ausser ätherunlöslichen, schwächer basischen Producten hauptsächlich zwei schöne Verbindungen: ein Phytochlorin, das von dreiprocentiger Salzsäure sehr reichlich, von zweiprocentiger schon beträchtlich aus Aether extrahirt wird, und ein Phytorhodin, das aus der ätherischen Lösung reichlich von neunprocentiger Salzsäure aufgenommen wird; von sechsprocentiger Salzsäure wird es spurenweise, von elfprocentiger fast vollständig extrahirt.

Ich verarbeitete 33,7 g Phaeophytin. Um die nicht pulverisirbare Substanz für die Verseifung leicht angreifbar zu machen, schüttelte ich sie mit viel Seesand und vier Liter Aether, bis sie ganz gelöst war. Ich liess den Sand in der Flüssigkeit und dampfte sie im Vacuum zur Trockne ein; dann wurde der Rückstand mit methylalkoholischer Kalilauge, die in 100 ccm 23 g KOH enthielt, nur eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und Extrahiren des Phytols wird die alkalische Flüssigkeit sehr schwach angesäuert und mit viel Aether (26 Liter) ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird ohne Rücksicht auf die reichliche Menge von Flocken, die darin suspendirt sind, mit sechsprocentiger Salzsäure wiederholt ausgezogen, dann wird sie auf das Phytorhodin weiter verarbeitet (siehe unten).

Um das von der Salzsäure aufgenommene Phytochlorin zunächst von schwächeren Basen zu reinigen, habe ich die

Lösung auf einen Gehalt von 4 pC. Salzsäure verdünnt und zwei Mal mit Aether ausgeschüttelt. Was in Aether ging, habe ich verworfen. Dann wurde die salzsaure Lösung neutralisirt und gründlich ausgeäthert; das Phytochlorin geht nur schwierig aus schwach salzsaurer Lösung heraus.

Die letzte Reinigung des Phytochlorins erfolgte so, dass die Substanz nochmals aus der Aetherlösung, die gegen 14 Liter betrug, in dreiprocentige Salzsäure gebracht wurde. Die saure Lösung neutralisirte ich diesmal, um stärker basische Beimischungen zu beseitigen, nur annähernd, nämlich auf einen Chlorwasserstoffgehalt von 0,5 pC. und extrahirte sie wieder mit Aether. Die Lösung, nach dem Waschen und Filtriren im Vacuum eingeengt, schied 3,8 g Phytochlorin[37]) in krystallinischer Form ab; die ätherische Mutterlauge hinterliess beim Abdampfen im Vacuum noch 1 g Substanz.

Zur Analyse verwendete ich das Phytochlorin e ohne weitere Reinigung. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde das Präparat noch in das Toluolbad gebracht, wo es mit einem Gewichtsverlust von 1,55 pC. in $1^1/_2$ Stunden constant wurde. Die Analyse ergab das Atomverhältniss:

1 N : 1,14 O : 7,89 C : 7,98 H;

sie stimmt mit befriedigender Annäherung für die Formel $C_{15}H_{16}N_2O_2$, die aber mit Rücksicht auf die anderen Phytochlorine und Phytorhodine gewiss zu verdoppeln ist. Mit demselben Vorbehalt wie bei den übrigen Verbindungen dieser Reihe sei als vorläufiger Ausdruck für die Zusammensetzung vorgeschlagen: $C_{30}H_{32}O_4N_4$.

I. 0,2078 g gaben 0,5345 $CO_2$ und 0,1108 $H_2O$.
II. 0,1167 g „ 10,95 ccm Stickgas bei 17° und 725 mm Druck.

---

[37]) Durch einen Unfall war die Ausbeute um etwa ein Fünftel vermindert worden.

| | Berechnet für $C_{30}H_{32}O_4N_4$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 70,26 | 70,15 | — |
| H | 6,29 | 5,96 | — |
| N | 10,96 | — | 10,40 |

Das Phytochlorin bildet ein voluminöses, mikrokrystallinisches Aggregat von matter, schwarzer Farbe. Bei starker Vergrösserung beobachtet man darin viele ungefähr rechtwinklige Täfelchen, die in der Durchsicht ganz hellgrünlich erscheinen. In ähnlichem Zustande erhielt ich das Phytochlorin beim Umkrystallisiren aus Alkohol, worin es in der Hitze sehr leicht, kalt schwer löslich ist. Der Körper schmilzt nicht bis gegen 300°.

In Aether ist die Substanz, wenn sie in fester Form isolirt ist, äusserst schwer löslich; leichter, aber auch dann noch träge und unvollständig, löst sie sich beim Schütteln mit Aether und etwas Wasser. In Chloroform ist sie ziemlich leicht löslich, in Benzol unlöslich, selbst bei Siedehitze, so dass es nicht einmal angefärbt wird.

Die ätherische Lösung des Phytochlorins ist olivstichig grün, die Chloroformlösung dunkelbraun. Die salzsaure Lösung zeigt blaue Farbe mit Stich ins Grüne, beim Verdünnen wird sie rein blau. In verdünntem Ammoniak löst sich das Phytochlorin äusserst leicht mit olivgrüner Farbe und dunkelrother Fluorescenz. Das Aufnehmen mit Ammoniak ermöglicht es, die Substanz in Aether zu bringen; nach dem Ansäuern und Ausäthern erweist sich das Phytochlorin seiner Basicität nach als unverändert. Beim Aufbewahren oder Umkrystallisiren ändert es aber leicht seine basischen Eigenschaften und geht nicht mehr in die dreiprocentige Salzsäure. Die im Exsiccator zur Constanz getrocknete Substanz erfordert zum Lösen auch bei Gegenwart von Aether 12- bis 15-procentige Salzsäure; isolirt man daraus das Phytochlorin durch Verdünnen und Ausäthern, so zeigt die Aetherlösung braune Farbe und giebt erst an 12-procentige Salzsäure den Körper reichlich ab.

Mit Eisessig giebt das Phytochlorin e ähnlich wie Phytochlorin b eine violettstichig tiefblaue, in der Durchsicht prächtig rothe Lösung; beim Verdünnen mit Wasser wird sie rein blau. Die fast zum Verschwinden der Farbe mit Eisessig verdünnte Lösung wird beim Erwärmen mit Kupferacetat intensiv grün gefärbt durch Bildung einer complexen Verbindung.

### *3. Phytorhodin g aus Gras,* $C_{30}H_{32}O_6N_4$.

Nach der Isolirung von Phytochlorin e mit sechsprocentiger Salzsäure wurde die rothe Aetherlösung, die das Phytorhodin enthielt, noch einige Male mit sechsprocentiger Salzsäure gewaschen und dann mit neunprocentiger Salzsäure wiederholt ausgeschüttelt. Aus dieser Säure entfernt man durch Waschen mit Aether schwächer basische Verunreinigungen. Dann wird die Lösung mit Wasser auf das Doppelte verdünnt und das Phytorhodin mit Aether extrahirt; diese Isolirung bezweckt zugleich eine Reinigung nach der Seite der stärkeren Basen, die von der 4,5-procentigen Salzsäure zurückgehalten werden.

Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen. Man darf sie nicht mit Natriumsulfat trocknen. Die Substanz zeigt die Eigenthümlichkeit, sehr schnell vom Natriumsulfat aufgenommen zu werden; man kann sie dann nur durch Schütteln mit verdünnter Säure und Aether wieder herausholen. Die verdünnte Aetherlösung scheidet schon beim Stehen schön krystallisirtes, reines Phytorhodin g aus und giebt nach dem Einengen im Vacuum noch eine zweite Krystallisation. Zur Ausbeute an reiner Substanz (1,2 g) kam noch eine weniger reine Mutterlaugenportion (0,9 g) aus der mit neunprocentiger Salzsäure nur unvollständig verwertheten ursprünglichen Aetherlösung.

Aus Aether krystallisirt das Phytorhodin homogen in grossen, derben Prismen mit schiefer Endigung; sie besitzen dunkelrothe, fast schwarze Farbe und metallischen Glanz. Dünne Krystalle erscheinen in der Durchsicht unter dem Mikro-

skop braun. In anderer Form tritt das Phytorhodin beim langsamen Verdunsten einer verdünnten ätherischen Lösung auf, nämlich in mikroskopischen, rhombenförmigen Blättchen.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt; sie beginnt bei etwa 250° langsam zu sintern.

Zur Analyse diente die schöne Krystallisation aus Aether; die Substanz ist dafür nach längerem Aufbewahren im Exsiccator zur Gewichtsconstanz im Toluolbade kurz getrocknet worden, wobei sie 0,33 bis 0,60 pC. an Gewicht verlor. Aus dem Mittel der Analysen berechnet sich das Atomverhältniss: 1 N : 1,57 O : 7,59 C : 8,12 H, das annähernd für die Formel $C_{30}H_{32}O_6N_4$ oder auch für $C_{30}H_{34}O_6N_4$ stimmt.

I. 0,1591 g gaben 0,3822 $CO_2$ und 0,0829 $H_2O$.
II. 0,1854 g „ 0,4494 $CO_2$ „ 0,0995 $H_2O$.
III. 0,1591 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 19° und 717 mm Druck.

| | Berechnet für | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{30}H_{32}O_6N_4$ | $C_{30}H_{34}O_6N_4$ | I. | II. | III. |
| C | 66,13 | 65,89 | 65,51 | 66,11 | — |
| H | 5,92 | 6,27 | 5,83 | 6,00 | — |
| N | 10,31 | 10,27 | — | — | 10,14 |

Das einmal auskrystallisirte Phytorhodin g ist in Aether und in Chloroform unlöslich, die Lösungsmittel werden gar nicht angefärbt. In Benzol, Toluol und Essigäther ist es fast unlöslich. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in siedendem Eisessig leicht. Auch in Aceton löst es sich beim Erwärmen leicht, aber nicht unverändert; die Lösung scheidet amorphe Flocken aus.

Ammoniak löst die feste Substanz leicht mit dunkelrother Farbe. Beim Ansäuern entstehen Flocken, die beim Schütteln mit viel Aether leicht gelöst werden. Auf diese Weise kann man also den Körper in Aether bringen.

In Aether ist die Farbe des Phytorhodins dunkelweinroth mit einem Stich ins Blaue; auch die Lösungen in Alkohol und in Eisessig sind blaustichig tiefroth und zeigen schwach dunkel-

rothe Fluorescenz. Die Lösung in Salzsäure ist schön smaragdgrün.

Das getrocknete Phytorhodin löst sich erst in 17- bis 20-procentiger Salzsäure auf. Bringt man aber daraus durch Verdünnen und Extrahiren die Substanz in Aether, so zeigt das Phytorhodin (im Gegensatz zum Phytochlorin e) die ursprüngliche Farbe und auch wieder seine charakteristische Basicität, d. h. es geht leicht in neunprocentige Salzsäure über.

*4. Phytochlorin f aus Grünalgen*, $C_{31}H_{32}O_4N_4$.

Aehnlich wie bei der Darstellung von Phytochlorin und Phytorhodin aus Gras habe ich beim Verseifen des Phaeophytins aus Ulva lactuca durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali zwei wohlcharakterisirte Verbindungen der beiden Reihen erhalten. Die Ausbeute war aber viel geringer; in der Hauptsache traten sehr schwach basische, ätherunlösliche, amorphe Substanzen auf.

Das Product der Verseifung habe ich angesäuert und ausgeäthert; dem ätherischen Extract entzog 12-procentige Salzsäure den brauchbaren Theil der basischen Spaltungsproducte. Diese saure Lösung wurde zur Beseitigung schwächer basischer Verunreinigungen mit Aether gewaschen und dann auf einen Gehalt von 6 pC. Chlorwasserstoff verdünnt. Nunmehr liess sich durch Ausäthern hauptsächlich das neue Phytochlorin isoliren, während in der verdünnten Salzsäure das stärker basische Phytorhodin h zurückblieb.

Die Reinigung des Phytochlorins begann ich mit nochmaliger Ueberführung in 12-procentige Salzsäure; die saure Lösung wurde zunächst mit Aether gewaschen, dann verdünnt und wieder mit viel Aether extrahirt. Schliesslich habe ich noch die Aetherlösung durch dreimalige Extraction mit neunprocentiger Salzsäure vollständig von stärker basischen Beimischungen befreit und mit Wasser gewaschen.

Die ätherische Lösung enthielt nun das Phytochlorin f in reinem Zustande. Sie gab an zehnprocentige Salzsäure wenig

ab, in 11-procentige ging ein grosser Theil aus dem Aether, 12-procentige extrahirte fast vollständig.

Aus der im Vacuum eingeengten Aetherlösung krystallisirte das Phytochlorin in länglichen, oft trapezförmigen Täfelchen, die in der Durchsicht unter dem Mikroskop grün erschienen. In der Aufsicht ist der feste Körper schwarz mit schwachem blauem Glanz.

Beim Erhitzen sintert die Substanz unter Zersetzung bei circa 265—270° sehr stark zusammen.

Die exsiccatortrockne Substanz verlor im Toluolbade fast nichts an Gewicht.

Aus der Analyse leitet sich das Verhältniss ab:

1 N : 1,02 O : 7,83 C : 8,14 H.

Die Zusammensetzung nähert sich der von Phytochlorin e aus Gras ($C_{30}H_{32}O_4N_4$) und stimmt am besten für die Formel $C_{31}H_{32}O_4N_4$, die mit allem Vorbehalt angeführt werden soll.

I. 0,1417 g gaben 0,3682 $CO_2$ und 0,0784 $H_2O$.

II. 0,0949 g „ 9,1 ccm Stickgas bei 16,5° und 722 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{31}H_{32}O_4N_4$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 70,94 | 70,87 | — |
| H | 6,15 | 6,19 | — |
| N | 10,71 | — | 10,59 |

Das Phytochlorin f ist in Aether äusserst schwer löslich, in Alkohol schwer, in Aceton leicht, in Benzol fast gar nicht löslich.

Die Aetherlösung, so wie man sie bei der Darstellung erhält, ist etwas olivstichig grün gefärbt und zeigt rothe Fluorescenz, die alkoholische Lösung ist olivbraun, auch fluorescirend. In Eisessig löst sich die Substanz in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht mit violettstichig blauer Farbe und rother Fluorescenz. Die salzsaure Lösung ist blaugrün.

Nach dem Trocknen löst sich das Phytochlorin erst in 17—20-procentiger Salzsäure; es gewinnt aber durch das Auflösen seine ursprüngliche Basicität wieder und zeigt danach auch keine Veränderung der Farbe in Aether.

### 5. *Phytorhodin h aus Grünalgen.*

Bei der Darstellung von Phytochlorin f ist eine rohe Lösung des Phytorhodins in sechsprocentiger Salzsäure erhalten worden. Ich brachte dieses nach annäherndem Neutralisiren in Aetherlösung und trennte aus ihr eine erhebliche Menge von stärker basischen, gefärbten Körpern durch mehrmaliges Ausschütteln mit 4,5-procentiger Salzsäure ab. Zur schärferen Fractionirung wurde das zurückbleibende Phytorhodin h dem Aether mit siebenprocentiger Salzsäure grösstentheils entzogen, die saure Lösung mit Aether gewaschen und nach theilweisem Abstumpfen der Säure wieder ausgeäthert. Nachdem ein derartiges Verfahren der Reinigung noch ein zweites Mal durchgeführt worden war, isolirte ich das Phytorhodin durch vorsichtiges Zurtrocknedunsten der gewaschenen ätherischen Lösung.

Die blauglänzend schwarze, krystallinische Substanz zeigte unter dem Mikroskop rosettenförmige Aggregate. In Aether ist sie mit schön weinrother Farbe löslich. Aus der Lösung extrahirt fünfprocentige Salzsäure sehr wenig, siebenprocentige sehr reichlich. Die Farbe in der Säure ist grün.

Eisessig löst in der Wärme leicht mit braunrother Farbe; in grosser Verdünnung wird die Farbe oliv.

Bei der Constanztrocknung im Toluolbade betrug die Gewichtsverminderung circa 3 pC.

Für die Analyse stand mir leider nur eine sehr geringe Menge des Phytorhodins zur Verfügung. Ich habe deshalb die Elementaranalyse mit besonderen, kleinen Apparaten ausgeführt und mich von der Genauigkeit der Methode durch die Controlverbrennung einer bekannten Substanz unter gleichen Bedingungen überzeugt.

0,036650 g gaben 0,0941 $CO_2$ und 0,0221 $H_2O$.

| | Gefunden |
|---|---|
| C | 70,02 |
| H | 6,74 |

III. Abschnitt.

## Der Alkohol des Phaeophytins.

### *1. Verseifung von Phaeophytin aus Brennesseln.*

Phaeophytin wird wie irgend ein anderes Wachs von alkoholischen Alkalien leicht verseift. Während die Zusammensetzung des sauren Complexes, nämlich der empfindlichen stickstoffhaltigen Spaltungsproducte, ungemein abhängig ist von den Bedingungen der Verseifung, haben diese gar keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des abgespaltenen Alkohols und auf die Ausbeute an ihm. Es ist daher kaum nöthig, eine Vorschrift für die Hydrolyse zu geben.

Wiederholt habe ich grosse Portionen von Phaeophytin mit zehnprocentiger äthylalkoholischer Kalilauge durch Anschütteln in der Kälte und mehrtägiges Stehenlassen verseift. Da sich unter diesen Bedingungen leicht kleine Klümpchen von Ester der Verseifung entziehen, habe ich es gewöhnlich vorgezogen, concentrirteres methylalkoholisches Kali in der Wärme einwirken zu lassen.

Zunächst musste das Phaeophytin so fein wie möglich gepulvert werden, was bei der zähen Beschaffenheit des Materials recht schwierig war.

200 g Phaeophytin wurden mit 1,5 Liter methylalkoholischer Kalilauge (200 g im Liter enthaltend) im Wasserbade zwei Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten fügte ich zu der dunkelgrünen Lauge, die eine starke Ausscheidung von rothbraunem Kalisalz enthielt, mehr als das gleiche Volumen Aether hinzu und soviel Wasser, dass sich gerade die ätherische Schicht klar abtrennte. Sie wurde abgehoben und die Lauge noch mehrmals mit viel Aether ausgeschüttelt. Die Aetherextracte habe ich vereinigt. Sie waren braun in Folge einer Beimischung von stickstoffhaltigen, gefärbten Substanzen, die nur durch auf einander folgende Bearbeitung mit Alkali, Salzsäure und Thierkohle zu beseitigen waren. Zunächst schüttelte ich die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Lauge

und eine Reihe von Malen anhaltend mit wenig concentrirter Salzsäure durch, die sich blaugrün anfärbte. Dann wurde der Aether oft mit viel Wasser gewaschen und auf etwa 1,5 Liter eingeengt. Schliesslich habe ich die letzten färbenden Verunreinigungen mit guter Thierkohle durch stundenlanges Schütteln an der Maschine entfernt. Die ätherische Lösung ist mit Natriumsulfat getrocknet, concentrirt und im Vacuum ganz eingedampft worden. Um die letzten Spuren vom Lösungsmittel zu verjagen, habe ich den Eindampfrückstand mit eingetauchter Capillare $^3/_4$ Stunden lang im Vacuum auf 90° erwärmt.

Die Thierkohle hielt bei den grösseren Versuchen etwas Phytol zurück (0,1—0,5 pC. vom Phaeophytin); ich habe sie besonders mit Aether extrahirt.

Die folgende Tabelle verzeichnet die Ausbeute an Phytol bei meinen sämmtlichen Verarbeitungen von Phaeophytinpräparaten aus Brennesseln.

Die möglichen Fehler, die nach den Differenzen zweier Parallelversuche beurtheilt werden können, sind bei diesen Ausbeuteangaben höchstens Verluste von wenigen Zehntelprocenten vom angewandten Phaeophytin. Bei den Gewinnungen von Phytol in grösserem Maassstabe aber, wenn es sich nicht um die Ermittelung von Ausbeuten handelte, ging der Verlust bis zu einem Procent.

| Brennesseln, Bezeichnung der Ernte | Gesammtmenge des verseiften Phaeophytins | Summe der Ausbeuten an Phytol | Ausbeute (pC. vom Phaeophytin) im Durchschnitt | Ausbeute (pC. vom Phaeophytin) bei genauer Bestimmung |
|---|---|---|---|---|
| Aelteste, gemischte Portion Nr. 1. (Vergl. I. Abschnitt, 3.) | 200 g | 43,2 g | 21,6 | 22,6 |
| Hochsommer 1905 | 946 g | 256 g | 27,1 | 27,7 |
| Juni 1906 | 12,45 g | 3,65 g | 29,3 | 29,3 |
| Hochsommer 1906 | 24,55 g | 6,58 g | 26,9 | 26,9 |

*Einheitlichkeit des Phaeophytins.* In dem Abschnitte: Phaeophytin wird an der Hand von Analysen des Rohproductes und der Präparate, die durch Umfällung und Umscheidung gereinigt worden sind, gezeigt, dass die Zusammensetzung jedes Phaeophytinpräparates bei den Reinigungen constant bleibt; das Material hat sich als frei von Beimischungen erwiesen. Das Nämliche ergiebt sich mit aller Gewissheit bei dem Vergleich des Phytolgehaltes von rohem und sorgfältig gereinigtem Phaeophytin: er stimmt genau überein. Im theoretischen Theile ist schon darauf hingewiesen worden, dass nach diesem Versuche das Phytol unmöglich aus beigemischten Wachsen entstanden sein könnte.

Ich ging aus vom Phaeophytin mit 27,7 pC. Phytolgehalt. Es wurde aus Chloroformlösung durch Alkohol umgefällt und dann aus viel heissem absolutem Alkohol umgeschieden; ich erhielt so 26,8 g aus 45 g Rohproduct. 26,37 g des wieder getrockneten und gepulverten Präparates habe ich verseift. Die Ausbeute betrug 7,32 g reines, farbloses Phytol, entsprechend 27,8 pC.

Mit einem besonderen Versuche habe ich untersucht, ob die Bedingungen der Chlorophyllspaltung durch Oxalsäure einen Einfluss auf den Phytolgehalt des Phaeophytins ausüben. Ich habe Phaeophytin der Einwirkung von Oxalsäure ausgesetzt und gefunden, dass es nicht phytolärmer wird.

27 g Phaeophytin (mit 27,7 pC. Phytolgehalt) wurden in einem Liter Aceton gelöst und mit der Acetonlösung von 5 g wasserhaltiger Oxalsäure versetzt. Nach viertägigem Stehen vermischte ich die Flüssigkeit mit Aether und entfernte das Aceton und die Oxalsäure durch Waschen mit Wasser. Vom wiederisolirten und getrockneten Phaeophytin habe ich 19,65 g verseift. Es lieferte 5,50 g Phytol, d. i. 28,0 pC.

*2. Verseifung von Phaeophytin aus anderen Pflanzen.*

Die schon im I. Abschnitt beschriebenen Phaeophytinpräparate von verschiedener Herkunft habe ich wie das Material aus Brennesseln zur Gewinnung von Phytol mit methylalkoho-

lischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur verseift. Die Resultate waren übereinstimmend mit nur geringen Abweichungen in der Ausbeute an dem Alkohol, wie die folgende Tabelle zeigt.

| Pflanzenmaterial | Ernte | Verseiftes Phaeophytin | Ausbeute an Phytol | Ausbeute in pC. vom Phaeophytin |
|---|---|---|---|---|
| Gras | Juni 1905 | 35,7 g | 11,45 g | 32,1 |
| Gras | September 1906 | 20,0 g | 6,28 g | 31,4 |
| Platane | August 1906 | 9,33 g | 2,82 g | 30,2 |
| Kiefer | December 1906 | 5,65 g | 0,80 g | 14,2 |
| Grünalge | Juni 1906 | 20,70 g | 6,12 g | 29,6 |

Die Ausbeute an Phytol aus den Kiefernadeln bedeutet nur scheinbar eine Ausnahme. Sie darf mit den übrigen Werthen nicht verglichen werden, weil das Phaeophytin bei der Reinigung eine besonders umständliche Behandlung durchzumachen hatte, bei der es nicht unverändert geblieben ist. Wie aus der Beschreibung im I. Abschnitt, 5, hervorgeht, war es wohl schon partiell verseift.

### *3. Phytol,* $C_{20}H_{40}O$.

Phytol jeder Herkunft ist in rohem Zustande eine fast farblose, ziemlich dicke, ölige Flüssigkeit, die sich mit allen üblichen organischen Lösungsmitteln klar mischt. Gewöhnlich haftet ihm ein äusserst schwacher, eigenthümlicher Geruch an, der an getrocknete Kräuter erinnert; es besitzt auch schwachen, aber charakteristischen Geschmack und verursacht Kratzen im Halse. Beim Abkühlen mit flüssiger Luft erstarrt die Substanz zu einer harten, glasartigen Masse.

Für die Analysen des Rohproductes wie für alle übrigen Beobachtungen, bei denen keine besonderen Angaben gemacht werden, hat das Phytol aus Brennesseln gedient und zwar für die Bestimmung I das Product vorsichtiger Hydrolyse in der Kälte, für die Bestimmung II ein nach dem gewöhnlichen Ver-

fahren in der Hitze dargestelltes Verseifungsproduct. Das Phaeophytin für die beiden Verseifungen stammte aus ganz verschiedenen Ernten von Brennesseln. Alle Verbrennungen von Phytol sind im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome ausgeführt worden.

I. 0,1616 g gaben 0,4789 $CO_2$ und 0,1930 $H_2O$.
II. 0,1646 g „ 0,4905 $CO_2$ „ 0,1961 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{20}H_{40}O$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 81,00 | 80,82 | 81,27 |
| H | 13,60 | 13,36 | 13,33 |

Ohne Zersetzung lässt sich Phytol nur unter äusserst niedrigem Drucke destilliren. Im gewöhnlichen Vacuum zersetzt es sich vollständig. Auch bei einem Drucke von einigen Zehntel-Millimetern wird es theilweise verändert, und dadurch zum Theil schwer löslich in Methylalkohol. Aber es gelingt dabei, anfangs eine Fraction von unveränderter Zusammensetzung (Bestimmung III) aufzufangen. Sie gab mit Holzgeist eine Trübung und wurde für eine Vergleichsanalyse (Bestimmung IV) durch wiederholtes Lösen in Holzgeist und Filtriren gereinigt. Die später übergehenden Antheile derselben Destillation waren aber erheblich verunreinigt.

Das für die correcte Destillation erforderliche Vacuum stellte ich entweder durch eine Combination der schönen Verfahren von E. Erdmann[38]) und von A. Wohl und S. M. Losanitsch[39]) her oder mit Hülfe einer zweistiefeligen Geryk-Oelpumpe und bestimmte den Druck annähernd mit dem Manometer von Mac Leod. Unter einem Drucke von 0,02—0,05 mm destillirt das Phytol ganz unzersetzt; es ist charakteristisch, dass die heissen Wände des Destillationskolbens von der Flüssigkeit schlecht genetzt werden und dass die Substanz sich auch nahe unterhalb des

[38]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3456 (1903); **39**, 192 (1906).
[39]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 4149 (1905).

Siedepunktes noch nicht verflüchtigt. Sie geht über als vollständig klares, farbloses Oel, das die volikommene Mischbarkeit mit Holzgeist und den anderen organischen Solventien zeigt. Den Siedepunkt beobachtete ich unter 0,03—0,04 mm Druck[40]) bei 145° (Steighöhe der Dämpfe 8,5 cm, Oelbad 165°). Die Ausbeute an Destillat betrug circa 80 pC; im Kolben hinterblieb ein etwas dickerer Rückstand, dessen Untersuchung im späteren Kapitel: „Nebenproducte der Destillation“[41]) beschrieben wird.

Für die Analyse wurde der Alkohol bei einer Destillation in zwei Fractionen aufgefangen, von denen die erste für die V., die zweite für die VI. Bestimmung gedient hat; die Analyse des zugehörigen Rückstandes wird im Folgenden angeführt.

III. 0,1868 g gaben 0,5567 $CO_2$ und 0,2244 $H_2O$.
IV. 0,0827 g „ 0,2456 $CO_2$ „ 0,0984 $H_2O$.
V. 0,2086 g „ 0,6202 $CO_2$ „ 0,2521 $H_2O$.
VI. 0,2155 g „ 0,6384 $CO_2$ „ 0,2598 $H_2O$.

| | Berechnet für | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{20}H_{40}O$ | III. | IV. | V. | VI. |
| C | 81,00 | 81,28 | 80,99 | 81,09 | 80,79 |
| H | 13,60 | 13,44 | 13,31 | 13,52 | 13,49 |

Phytol aus Gras zeigte beinahe denselben Siedepunkt (141° bis 143½°) und dasselbe Verhalten beim Destilliren; auch die Zusammensetzung des destillirten Präparates war gemäss der Bestimmung VII gleich der von Phytol aus Brennesseln. Die Ausbeute an Destillat war in diesem Falle noch besser und der zurückbleibende kleine Antheil stimmte in der Löslichkeit und auch beinahe in der Zusammensetzung mit Phytol überein.

Das Phytol aus den Grünalgen war im rohen Zustande merklich verunreinigt; die Analyse (Bestimmung VIII) weist auf einen

---

[40]) Die Druckangaben sind die Mittel der Ablesungen bei verschiedenen Einstellungen des Mac Leod'schen Manometers.

[41]) Siehe Bestimmung IV in Nr. 9 dieses Abschnittes.

höheren Sauerstoffgehalt hin, der sich vielleicht durch eine Veränderung im Chlorophyll erklärt, die bei der langwierigen Trocknung des Algenmaterials stattgefunden haben kann. Das Rohproduct löste sich nicht ganz klar in Holzgeist. Zur Reinigung habe ich es damit aufgenommen und von der kleinen Menge ausgeschiedener Oeltröpfchen abfiltrirt; nach dem Abdampfen des Methylalkohols im Vacuum wurde diese Reinigung mit geringeren Mengen des Lösungsmittels noch viermal wiederholt. Dann habe ich das Präparat unter 0,04—0,025 mm Druck destillirt; es ging (3 g von 4,2 g) constant[42]) bei 145—142,5° über (Steighöhe der Dämpfe 8,5 cm, Oelbad 170°) und war dann mit Holzgeist klar mischbar. Auch gab es Analysenwerthe (Bestimmung IX), die zu allen übrigen stimmen.

VII. 0,2336 g gaben 0,6908 $CO_2$ und 0,2817 $H_2O$.
VIII. 0,2196 g „ 0,6392 $CO_2$ „ 0,2526 $H_2O$.
IX. 0,2567 g „ 0,7611 $CO_2$ „ 0,3075 $H_2O$.

| | Berechnet für | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | $C_{20}H_{40}O$ | VII. | VIII. | IX. |
| C | 81,00 | 80,65 | 79,38 | 80,86 |
| H | 13,60 | 13,49 | 12,87 | 13,40 |

Nach dem Mittel aller Analysen (ausser VIII) beträgt der Sauerstoffgehalt des Alkohols 5,61 pC.; daraus berechnet sich das Molekulargewicht 283 unter der durch den Siedepunkt bestätigten Voraussetzung, dass das Molekül nur ein Sauerstoffatom enthält. Im Einklange damit steht das Ergebniss der Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode. Für diese wurde rohes Phytol angewandt, für die erstere ein destillirtes Präparat.

Bestimmung der Siedepunktserhöhung nach Lehner in Aceton (Constante 16,7).

I. 0,4898 g bewirkten in 11,05 g Aceton eine Siedepunktserhöhung von 0,226°.

---

[42]) Die Siedepunktsdifferenz correspondirte mit der Druckschwankung.

Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann in Benzol (Constante 50).

II. 0,3236 g bewirkten in 20,4 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,29°.

III. 0,6728 g bewirkten in 20,4 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,55°.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. |
| Molgew. | 294 | 327 | 273 | 300 |

Die Dichte des destillirten Phytols:

$$d_4^0 = 0{,}864; \quad d_4^{20} = 0{,}852.$$

Sie ist sehr ähnlich der Dichte $\binom{0}{4}$ 0,862 des Oleïnalkohols, den L. Bouveault und G. Blanc[43]) beschrieben haben.

Das rohe Phytol aus Brennesseln bewirkte eine schwache Drehung der Polarisationsebene nach rechts. Mit dem Lippich-Landolt'schen Polarisationsapparate mit dreitheiligem Gesichtsfelde beobachtete ich bei der unverdünnten Substanz[44]):

$\alpha = +1{,}35°$; $l = 2$ dm; $t = 20°$. Hieraus berechnet sich:

$$[\alpha]_{20}^{D} = +0{,}79°.$$

Nach der Destillation im Vacuum fand ich die Substanz optisch inactiv.

*Reactionen des Phytols.* Phytol wird in alkoholischer Lösung von Natrium nicht reducirt. Gegen Kaliumpermanganat ist es unbeständig. Für die Beobachtung eignet sich am besten die Eisessiglösung des Alkohols. Der directe Vergleich mit Cetylalkohol ergiebt einen wesentlichen Unterschied; Phytol verbraucht Permanganat sofort, allerdings keine sehr grosse Menge.

---

[43]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1206 (1904).

[44]) Bei Einschaltung der mit Phytol gefüllten Röhre erschien der mittlere Streifen des Gesichtsfeldes ganz verschwommen; wenn ich aber das Glasrohr für einige Secunden in die warme Hand nahm und es wieder in den Apparat legte, so wurde der Streifen allmählich scharf und blieb so für kurze Zeit.

*Bromaddition.* Phytol addirt in Chloroformlösung bei 0° augenblicklich und ohne Entwickelung von Bromwasserstoff ein Molekül Brom. Darüber hinaus verbraucht es sehr langsam noch eine kleine Menge von Brom, wobei Bromwasserstoff gebildet wird. Rohe und destillirte Präparate reagirten übereinstimmend. Diese Beobachtungen im Verein mit den etwas zu niedrigen Wasserstoffwerthen bei der Verbrennung des Alkohols lassen es immerhin nicht ausgeschlossen erscheinen, dass die Verbindung $C_{20}H_{40}O$ eine geringe Beimischung von einem wasserstoffärmeren Alkohol ($C_{20}H_{38}O$) enthält.

Die genaue Bestimmung ergab, dass mit 1,05 Mol. Brom die Farbe stehen zu bleiben begann. Sie verschwand dann wieder in einer Viertel- bis halben Stunde. Nach Zusatz von 1,2 Mol. wurde das überschüssige Brom nicht mehr verbraucht, zugleich wurde die Entwickelung von Bromwasserstoff deutlich.

Das Bromid des Phytols ist ein mit Holzgeist mischbares Oel. Bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol wird es in den ungesättigten Alkohol zurückverwandelt. In Spuren begleitet ein krystallisirendes Bromid das ölige; es lässt sich mit Aethylalkohol abscheiden.

Jod vermag das Phytol nicht zu addiren.

*Zersetzung in der Hitze.* Im Einschlussrohre trübt sich Phytol bei 125° sehr schwach. Bei 150—160° entsteht eine deutliche Ausscheidung von sehr kleinen Wassertröpfchen. Bei 170—180° vermehrt sich die Ausscheidung noch ein wenig.

*Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid.* Phytol reagirt in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade nicht mit dem Anhydrid. Auch beim Erhitzen der unverdünnten Substanz mit der molekularen Menge Phtalsäureanhydrid im Einschlussrohre auf 160° ist keine Reaction wahrnehmbar. Bei 170° bis gegen 180° reagirt in fünf Stunden ein Theil des Gemisches; dabei entsteht aber keine Estersäure, sondern nur Phtalsäure. Und das Phytol ist durch Abspaltung von Wasser in ein sehr schwer in Holzgeist lösliches Oel verwandelt.

Auch beim Erhitzen von Phytol mit Eisessig auf 200° wird das intermediär gebildete Acetat schon zersetzt. Man erhält aber nicht einfach den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{38}$, sondern in dem entstandenen Oele, das in Holzgeist schwer löslich ist, finden sich verschiedene höhermolekulare, sauerstoffhaltige Verbindungen.

### *4. Geschwindigkeit der Esterbildung.*

N. Menschutkin hat in seinen älteren Untersuchungen[45]) die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung durch einstündiges Erhitzen molekularer Mengen von Alkoholen und Eisessig auf 155° und unter denselben Bedingungen in circa 144 Stunden die Grenze der Esterbildung bestimmt. In seinen neueren Arbeiten führt Menschutkin an Stelle der Esterificirung mit Essigsäure die Veresterungsconstante beim Erhitzen der Alkohole mit Essigsäureanhydrid und Benzol auf 100° ein. Ich habe nun die Esterbildung mit rohem Phytol genau nach dem älteren Verfahren von Menschutkin untersucht, nur mit einer Abweichung hinsichtlich der Reinheit des angewandten Eisessigs. Die Titration ergab einen Gehalt von 99,46 pC. Essigsäure. Der Mischungsfactor (das Verhältniss der Säure zur Summe der Componenten) musste sich etwas weiter vom theoretischen Factor entfernen als bei den Beispielen Menschutkin's, weil das grosse Molekül eine kleine Säuremenge erfordert und weil bei der Kostbarkeit des Materials keine grossen Mengen von Säure-Alkohol-Gemisch hergestellt werden konnten.

Ich habe zuerst den Eisessig aus der Pipette auf den Boden des Einschlussröhrchens gefüllt und abgewogen, dann die berechnete Menge Phytol vorsichtig daraufgeschichtet und zugeschmolzen. Die erhitzte Menge der Mischung betrug 1 g bis 1,5 g.

Da Menschutkin die Anfangsgeschwindigkeit beim Cetylalkohol nicht ermittelt hat, habe ich mit diesem Vergleichsmateriale zwei Versuche angestellt.

---

[45]) Liebig's Annalen **195**, 374 (1879); **197**, 193 (1879).

| Alkohol | Berechneter Factor | Factor beim Versuche | Zeit | Temperatur | Ester (pC. der angewandten Säure) |
|---|---|---|---|---|---|
| Cetylalkohol | 0,1987 | 0,2098 | $1^1/_4$ Stunden | 155° | 47,8 |
| Cetylalkohol | 0,1987 | 0,2094 | 145 „ | 155° | 75,7 |
| Rohes Phytol | 0,1685 | 0,1714 | 1 Stunde | 155° | 36,2 |
| Rohes Phytol | 0,1685 | 0,1656 | 1 „ | 155° | 34,6 |
| Rohes Phytol | 0,1685 | 0,1629 | 144 Stunden | 155° | 34,4 |
| Rohes Phytol | 0,1685 | 0,1659 | 145 „ | 155° | 27,5 |
| Rohes Phytol | 0,1685 | 0,1668 | 144 „ | 170° | 9,9 |
| Rohes Phytol | 0,1685 | 0,1657 | 144 „ | 98° | 65,6 |

Hinsichtlich der *Anfangsgeschwindigkeit* steht das Phytol erheblich hinter den gesättigten primären Alkoholen zurück, übertrifft aber bei weitem die secundären. Es steht darin dem allein von der Olefinreihe untersuchten Allylalkohol sehr nahe.

Anfangsgeschwindigkeit

| | |
|---|---|
| des Octylalkohols nach Menschutkin | 46,59 |
| des Cetylalkohols (vergl. oben) | 47,8 |
| des Allylalkohols nach Menschutkin | 35,72 |

Ganz vereinzelt steht Phytol hinsichtlich des merkwürdigen Verhaltens bei längerem Erhitzen unter den Bedingungen der Esterbildung nach Menschutkin da. Bei 155° ist allein bei diesem Material die Endausbeute nicht grösser als die Anfangsausbeute in der ersten Stunde. Der Ester zersetzt sich also in diesem Falle unter Bildung von Dissociationsproducten, die aus dem Gleichgewicht verschwinden (Olefin oder Aether). Bei etwas höherem Erhitzen (170°) fällt die Estermenge rapid.

Normal wird die *Grenze der Esterbildung* bei 98°. Sie liegt sogar dann höher als beim Allylalkohol bei 155° (nach Menschutkin Grenze 59,41). Darin erinnert Phytol an Cetylalkohol, der viel höhere Werthe giebt als die niedrigen Glieder seiner Reihe. Versuche nach Menschutkin bei 98° fehlen leider für den Vergleich.

Das Verhalten bei der Veresterung bestätigt also, dass Phytol ein primärer Olefinalkohol ist.

### 5. *Natriumsalz des Phytols.*

Die Natriumverbindung des Alkohols ist ätherlöslich. Sie entsteht quantitativ, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Natriumdraht auf die ätherische Lösung von Phytol einwirken lässt, rascher bei Siedehitze. Während das Metall sich unter Wasserstoffentwickelung aufzehrt, bleibt seine Oberfläche blank.

Bei zwei mit präparativer Genauigkeit ausgeführten Versuchen habe ich die mit Natrium gesättigte Aetherlösung des Phytols mit Schwefelsäure durchgeschüttelt und das Metall als Sulfat zur Wägung gebracht. 2,1 g und 5,2 g Phytol hatten 0,183 g und 0,353 g Natrium aufgenommen entsprechend 8,7 bezw. 6,8 pC. (statt berechneten 7,8 pC.).

Das Natriumsalz lässt sich aus der ätherischen Lösung durch Ligroïn oder Petroläther nicht ausfällen; es hinterbleibt beim Abdampfen des Aethers als phytolähnliches Oel, das auch in Petroläther leicht löslich ist. Für die Analyse habe ich es im Vacuum zur Constanz getrocknet.

1,4829 g gaben 0,3107 $Na_2SO_4$.

| | Berechnet für $C_{20}H_{39}ONa$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Na | 7,24 | 6,78 |

Das Natriumsalz des Cetylalkohols, das ich zum Vergleich unter denselben Bedingungen dargestellt habe, ist in Aether unlöslich. Auch Cholesterin wird aus seiner ätherischen Lösung durch Natrium allmählich ausgeschieden, ohne dass der Aether alkalische Reaction annimmt.

Das Phytolnatrium neigt nicht zu glatten Umsetzungen mit Acylchloriden. Bei vorsichtigster Behandlung der ätherischen Lösung mit p-Nitrobenzoylchlorid in der Kälte fiel rasch und reichlich das Anhydrid der p-Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 188—189° aus.

### 6. *Urethane des Phytols.*

*Phenylurethan,* $CO(NHC_6H_5)(OC_{20}H_{39})$. Phytol verbindet sich mit Phenylcyanat beim Erhitzen auf 100—120°. Das Reactionsproduct reinigte ich von etwas beigemischtem Diphenylharnstoff durch Aufnehmen mit wenig Hexan; nach dem Eindunsten bildete es ein dickes Oel, das in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich war. Erst nach einem halben Jahre krystallisirte es bei strenger Winterkälte und liess sich dann aus Methylalkohol umkrystallisiren. Es ist mit diesem schon bei gelinder Wärme mischbar, bei gewöhnlicher Temperatur aber ziemlich schwer löslich. Der Holzgeist scheidet beim Abkühlen einen grossen Theil des Gelösten als Oel ab, das beim Stehen in der Kälte zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt; auf diesem setzten sich die langsamer herauskommenden Antheile in schönen, farblosen Prismen an. Für die Analyse wurde die Substanz auf Thon scharf abgepresst. Sie schmilzt bei 25,8° bis 28,8°.

I. 0,2569 g gaben 0,7368 $CO_2$ und 0,2526 $H_2O$.
II. 0,2809 g „ 9,1 ccm Stickgas bei 16° und 731 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{27}H_{45}O_2N$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 78,00 | 78,22 | — |
| H | 10,92 | 11,00 | — |
| N | 3,38 | — | 3,61 |

*α-Naphtylurethan,* $CO(NHC_{10}H_7)(OC_{20}H_{39})$. Das Naphtalinderivat ist dem Phenylurethan sehr ähnlich, krystallisirt aber leichter. Es entsteht schon in der Kälte aus Phytol und Naphtylcyanat. Bei der Reaction tritt auch eine kleine Menge von festem Dinaphtylharnstoff auf, der beim Aufnehmen des Urethans mit Petroläther zurückbleibt. Aus Amylacetat umkrystallisirt, bildete der Harnstoff Nädelchen vom Schmelzpunkt 281—282°.[46])

[46]) Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt nach G. Young bei 284—286° (Journ. f. pract. Chem. [2] **60**, 255 [1899]).

Das Naphthylurethan erstarrte in der Kälte und liess sich gerade so wie die Phenylverbindung aus Methylalkohol umkrystallisiren, wobei es dieselbe Löslichkeitsdifferenz zeigt. Es bildete eine homogene Krystallisation von farblosen, radial angeordneten Nadeln, die nach dem Abpressen auf Thon unscharf bei 23,5—29,5° schmolzen. Das Urethan ist in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Ligroïn sehr leicht löslich.

I. 0,3057 g gaben 0,8980 $CO_2$ und 0,2788 $H_2O$.

II. 0,2965 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 16° und 732 mm Druck.

| | Berechnet für $C_{31}H_{47}O_2N$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 79,93 | 80,11 | — |
| H | 10,18 | 10,20 | — |
| N | 3,02 | — | 3,31 |

*7. Oxydation von Phytol durch Chromsäure.*

Phytol wird durch Chromsäure in eine Reihe von interessanten Oxydationsproducten übergeführt. Es wird einer eingehenden Untersuchung bedürfen, um den complicirten Verlauf der Oxydation aufzuklären. Aber die ersten Beobachtungen sollen hier zur Beschreibung des Alkohols angeführt werden, weil sie für die Schlussfolgerung hinreichen, dass das Phytol eine verzweigte Kette von Kohlenstoffatomen enthält.

Chromsäure wirkt auf die Eisessiglösung der Substanz schon in der Kälte sehr energisch ein; als erstes Reactionsproduct isolirte ich ein grün gefärbtes, in wässriger Lauge unlösliches Oel. Es enthält Chrom (5,4 pC.) in complexer Bindung; beim Kochen mit concentrirtem alkoholischen Kali gelingt es, das Metall herauszunehmen. So erhält man ein dickes, indifferentes Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{38}O_2$. Es zeigt nicht die Reactionen einer Carbonsäure, es ist also nur isomer mit der Säure des Phytols.

0,1910 g gaben 0,5436 $CO_2$ und 0,2135 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{20}H_{38}O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 77,35 | 77,62 |
| H | 12,34 | 12,50 |

Die fortgesetzte Oxydation mit viel Chromtrioxyd in der Hitze führt zu einer in Wasser löslichen Carbonsäure, die gleichfalls ölförmig ist. Für die Analysen habe ich sie durch Umscheiden aus heissem Wasser gereinigt. Sie löst sich darin ziemlich leicht und scheidet sich beim Erkalten ölig aus. Sie reagirt stark sauer und erfordert zur Neutralisation in der Wärme ungefähr um ein Drittel mehr Alkali als in der Kälte. Anscheinend ist die Substanz eine hochmolekulare Lactonsäure; die Analysenwerthe lassen sich vielleicht mit der Formel $C_{20}H_{34}O_9$ interpretiren.

0,1817 g gaben 0,3837 $CO_2$ und 0,1357 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{20}H_{34}O_9$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 57,38 | 57,59 |
| H | 8,19 | 8,35 |

0,3115 g erforderten zur Neutralisation in der Hitze 27,33 ccm $^1/_{10}$ n-Barytwasser; gefundenes Aequivalentgewicht: 114. Das Oxydationsproduct bildet viele schwerlösliche Salze; charakteristisch ist das Baryumsalz, das sehr schwer löslich ist und gut krystallisirt.

### 8. *Phyten*, $C_{20}H_{40}$.

Phytol reagirt mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure in der Kälte und giebt ein Jodid, das kein Brom mehr zu addiren vermag. Durch Reduction mit Zinkstaub erhielt ich daraus nach einer Aufarbeitung, die durch eine Reihe nothwendiger Reinigungsprozesse complicirt war, einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{40}$ von merkwürdigem Verhalten.

10 g Phytol liess ich mit einem Ueberschuss von 25-procentigem Jodwasserstoff-Eisessig (50 g) $1^1/_2$ Tage unter häufigem Schütteln in einer verschlossenen Flasche stehen; am Ende war viel Jodwasserstoff absorbirt und das Oel untergesunken. Zur Reduction der Jodverbindung wurde unter Kühlung Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Beim

Verdünnen und Ausäthern erhielt ich ein halogenfreies, farbloses Oel. Es war anscheinend nicht einheitlich; ein Theil der Substanz wurde von Permanganat in Eisessig leicht angegriffen, ein grosser Theil aber war widerstandsfähiger. Ich schüttelte deshalb das Reductionsproduct mit 400 ccm Eisessig an und fügte so viel Permanganatlösung hinzu, bis die Farbe eine halbe Stunde lang stehen blieb. Nun enthielt die Substanz noch eine Beimischung von Acetylverbindung. Ich kochte sie mit alkoholischem Kali und isolirte sie von Neuem durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit, in der eine krystallisirende Carbonsäure zurückgehalten wurde. Der rohe Kohlenwasserstoff wurde von hochsiedenden Körpern getrennt durch eine Fractionirung im Vacuum der Oelpumpe und durch eine sehr zweckmässige Umscheidung aus Methylalkohol. Die letzte Reinigung bestand in einer Destillation im gewöhnlichen Vacuum (Ausbeute 2,5 g).

Der Kohlenwasserstoff siedet unter 0,04—0,05 mm Druck bei 106,5—108° (Steighöhe der Dämpfe 8,5 cm; Oelbad 145°) und er destillirt auch unter 7,5 mm Druck unzersetzt und vollkommen constant bei 167—168° (Oelbad 200°).

I. 0,2558 g gaben 0,8005 $CO_2$ und 0,3256 $H_2O$.
II. 0,2773 g „ 0,8671 $CO_2$ „ 0,3545 $H_2O$.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | $C_{20}H_{40}$ | I. | II. |
| C | 85,62 | 85,35 | 85,28 |
| H | 14,38 | 14,24 | 14,30 |

Das Phyten ist ein farbloses und geruchloses, ziemlich leicht bewegliches Oel. $D_4^0 = 0{,}817$. Es destillirt ganz verschieden vom Phytol, indem es sich namentlich bei sehr niedrigem Druck schon unterhalb des Siedepunktes erheblich verflüchtigt und die Glaswand gleichmässig netzt. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind andere als bei dem Alkohol. Phyten löst sich in Aethyl- und Methylalkohol recht schwer in der Kälte, ziemlich schwer in der Wärme, auch in Eis-

essig schwer; in Petroläther, Chloroform und Aceton löst es sich spielend.

Phyten in Eisessiglösung reducirt Kaliumpermanganat nur ganz langsam. Es ist dennoch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff. Es addirt nämlich ein Molekül Brom, wenngleich mit geringerer Geschwindigkeit als Phytol. Lässt man in die Chloroformlösung wenig Brom eintropfen, so bleibt im Anfang die Farbe stehen; fügt man aber auf einmal die molekulare Menge Brom hinzu, so dauert es nur einige Augenblicke, bis Aufhellung und vollständige Addition des Broms eintritt. Zugleich tritt auch eine kleine Menge Bromwasserstoff auf.

### *9. Nebenproducte der Destillation des Phytols.*

Um über die Einheitlichkeit des rohen Phytols ein Urtheil zu ermöglichen, habe ich die Rückstände von der Destillation des Phytols im hohen Vacuum untersucht. Das Phytol aus Gras hinterliess einen Rückstand von wenig abweichender Zusammensetzung (Bestimmung I), der auch in Holzgeist leicht löslich war.

I. 0,1919 g gaben 0,5651 $CO_2$ und 0,2252 $H_2O$.

| Zusammensetzung des Destillates | | Zusammensetzung des Rückstandes I. | |
|---|---|---|---|
| C | 80,65 | C | 80,31 |
| H | 13,45 | H | 13,13 |

Von anderer Beschaffenheit waren die Rückstände von Phytol aus Brennesseln. Sie enthielten ein in Methylalkohol sehr schwer lösliches, dickes Oel, das ich durch Auflösen in Hexan und Ausfällen mit Holzgeist für die Analyse von noch beigemischtem Phytol abgetrennt habe. Nach dieser Fractionirung zeigten die Rückstände (Bestimmungen II, III und IV) erhebliche Abweichungen von der Zusammensetzung des Alkohols. Die Analysenwerthe nähern sich der Formel eines Aethers und zwar am nächsten der eines wasserstoffärmeren Aethers. Es wäre möglich, dass das Rohproduct einen wasserstoffärmeren

Alkohol enthielte, der noch leichter als das Phytol bei der Destillation in ein höher molekulares Product übergehen könnte.

II. 0,2427 g gaben 0,7435 $CO_2$ und 0,2840 $H_2O$.
III. 0,2173 g „ 0,6605 $CO_2$ „ 0,2546 $H_2O$.
IV. 0,2029 g „ 0,6165 $CO_2$ „ 0,2403 $H_2O$.

| | Berechnet für | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{40}H_{78}O$ | $C_{40}H_{74}O$ | II. | III. | IV. |
| C | 83,54 | 84,13 | 83,55 | 82,90 | 82,87 |
| H | 13,68 | 13,07 | 13,09 | 13,11 | 13,25 |

Für die Annahme einer Aetherbildung scheint bei diesen Rückständen auch die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode zu sprechen.

Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung nach Beckmann in Benzol (Constante 50).

I. 0,5180 g bewirkten in 23,4 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,200°.
II. 0,7994 g bewirkten in 25,5 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,296°.

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| Molgew. | 553 | 530 |

Verschiedene Zersetzungsproducte des Phytols treten bei der Destillation unter zu hohem Drucke auf. Bei etwa 1 mm Druck destillirt, enthält es ein in Methylalkohol schwer lösliches Oel, das zufolge der Analyse und der Reaction mit Hydroxylamin den Aldehyd des Phytols darstellt. Es liefert ein öliges Oxim, das man durch Fällen mit Holzgeist aus Hexan reinigen kann.

0,2213 g gaben 0,6624 $CO_2$ und 0,2578 $H_2O$.

| | Berechnet für | Gefunden |
|---|---|---|
| | $C_{20}H_{38}O$ | |
| C | 81,55 | 81,63 |
| H | 13,01 | 13,03 |

Destillirt man den Alkohol im Vacuum der Wasserstrahlpumpe, so spaltet er theilweise Wasser ab. Das entstehende

Gemisch enthält einen bei 185—188° unter 22 mm Druck siedenden ungesättigten Kohlenwasserstoff (Phytadiën), der sich durch wiederholte Fractionirung über Natrium isoliren lässt.

0,1569 g gaben 0,4930 $CO_2$ und 0,1955 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{20}H_{38}$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 86,24 | 85,70 |
| H | 13,76 | 13,94 |

# Curriculum vitae.

Ich, Ferdinand Hocheder, bin in München am 24. November 1881 als Sohn des Obersten Ferdinand Hocheder geboren. Ich besuchte das humanistische Gymnasium in Erlangen und das Maximiliansgymnasium in München und widmete mich nach Juli 1900 dort bestandener Reifeprüfung dem Studium der Chemie. Ich studirte von Herbst 1900 an 9 Semester an der Universität München im Laboratorium der Akademie der Wissenschaften. Nach Bestehen des Verbandsexamens Ostern 1903 und der Ergänzungsprüfung November 1904 begann ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. R. Willstätter eine wissenschaftliche Arbeit, deren Ergebnisse in meiner Dissertation: „Ueber die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Chlorophyll" niedergelegt sind. Nach der Berufung des Herrn Professor Dr. R. Willstätter nach Zürich vollendete ich diese Arbeit als dessen Assistent im chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums.